

Sammenligning av AL- og natriumbikarbonatløselig fosfor i jord med pH over 6,6

Av Gunnar Semb

Det er i tidligere undersøkelser påvist vesentlig mindre innhold av fosfor ekstrahert med 0,5 M NaHCO_3 (13) i forhold AL-løselig (3) i stiv kalkrik leire enn i matjordprøver med nøytral reaksjon (19). Tilsvarende lite bikarbonatløselig fosfor var det også i prøver av bakkeplanert leire (15,16).

For å undersøke nærmere hvorfor det er så stor forskjell mellom stiv, lite forvitret leire og vanlig åkerjord når det gjelder innhold av fosfor som blir ekstrahert med de to metodene, er det foretatt supplerende undersøkelser av forskjellige jordartsgrupper. Disse forhold er også sammenholdt med kjemiske og mineralogiske forhold i norsk leire og med oppløseligheten av fosfor i råfosfater. Hensikten med undersøkelsene har vært å få bedre oversikt over forholdet

mellom AL- og natriumbikarbonat-løselig fosfor i svakt sur-nøytral jord av forskjellige slag.

Kjemiske og mineralogiske forhold i norsk leire

Ved Statens Råstoffkomité ble det for vel 60 år siden utført bl. a. kjemiske totalanalyser og petrografiske undersøkelser (5, 6 og 17). Fosforinnholdet varierte mellom vide grenser, 17,2 – 203 mg P/100 g med 90,3 mg i middel. Apatitt ble påvist og ansett for å være viktigste fosforforbindelse i leire (17).

AL- og natriumbikarbonatløselig fosfor i råfosfat

I 6 typer av råfosfat er det foretatt ekstraksjon av fosfor med AL- og natriumbikarbonatløsning. Resultatene er gjengitt i tabell 1.

Tabell 1. Total P, AL- og natriumbikarbonatløselig fosfor i råfosfat.

Råfosfat	% P	$\text{P}_{\text{AL}}^1)$ mg/100g	P_{ALi} % av tot. P	$\text{P}_{\text{NaHCO}_3}^1)$ mg/100g	$\text{P}_{\text{NaHCO}_3}$ i % av P_{AL}
Kola (Sovjet)	16,9	680	4	4	0,6
LKAB (Sverige)	15,6	134	0,9	3	2,2
Gränges (Sverige)	16,9	490	2,9	10	2,0
Polfos (S. Afrika)	17,4	370	2,1	22	5,9
Baucraa (Marokko)	15,9	1580	9,9	100	6,3
Togo (Togo)	15,7	2060	13,1	42	2,0

1) 0,5 g råfosfat er ekstrahert med hhv. 100 ml AL-løsning og 0,5 M. NaHCO_3 løsning og rystet 1,5 respektive 1 time.

De undersøkte typene av råfosfat er de som blir mest brukt i Norsk Hydros gjødselproduksjon. Jeg har fått overlatt prøvene av amanuensis Ivar Aasen, Institutt for Jordkultur, NLH.

Med en sur ekstraksjonsløsning som AL-løsningen ble det oppløst atskillig fosfor av råfosfat. Det var imidlertid stor forskjell mellom typene idet fra 0,9 til 13% av totalinnholdet ble oppløst.

Råfosfater som består av primær apatitt som i forekomstene på Kola eller som bestanddel i jernmalm, er vesentlig mindre løslig enn sekundære avleiringer av fosforitt (N. Afrika, Florida m.fl.). Fosforitt har også krystallinsk struktur og består mest av fluorapatitt. Forskjellen i oppløslighet har sammenheng med strukturen og størrelsen av krystallene. Disse er vesentlig mindre i fosforitt enn i primær apatitt (4). Det var meget lite av fosfor i råfosfatene som ble oppløst ved ekstraksjon med natriumbikarbonat. $P NaHCO_3$ utgjorde bare fra 1% til 6,3% av PAL.

PAL og P NaHCO₃ i jord med pH over 6,6

I tidligere undersøkelser har det som nevnt, vært stor forskjell på forholdet $P NaHCO_3/PAL$ i kalkrik undergrunnsleire og matjord fra gammel åkerjord. For å undersøke dette nærmere er det utført bestemmelse av $P NaHCO_3$ og PAL i matjordprøver av forskjellig tekstur med $pH \geq 6,6$. Prøvene skriver seg fra gårdsbruk i N. Gudbrandsdal, fra kambrosilurområdene og ellers fra Østlandet av jord med høy pH. I noen tilfelle kan høy pH skyldes kalking uten at vi har nærmere opplysning om det. For sammenligning er også tall med analyser av prøver av bakkeplanert leire tatt med.

Prøvene er inndelt i fem jordartsklasser og to pH klasser. En sammenstilling av analyseresultatene er gjengitt i tabell 2.

Tabell 2. PAL og $P NaHCO_3$ i jord med $pH 6,6-7,0$ og $\geq 7,1$.

Jordart	pH 6,5 — 7,0				pH $\geq 7,1$			
	Antall prøver	PAL	$P NaHCO_3$ mg P/100 g	$P NaHCO_3$ i % av PAL	Antall prøver	PAL	$P NaHCO_3$ mg P/100 g	$P NaHCO_3$ i % av PAL
Sand I	23	27,1	7,6	28	6	18,0	5,6	31
Leith. jord II	22	15,8	5,7	33	28	34,8	8,3	24
Leire III	34	18,5	5,7	31	31	14,8	5,0	34
Leith. morene IV ¹⁾	35	7,3	3,1	43	19	8,6	3,1	36
Planert leire V ²⁾	15	9,1	1,2	14	27	8,1	0,8	10

1) Prøver fra Staar forsøksgård i Stange.

2) Prøver uttatt av Heidi Anerud i forbindelse med hovedoppgave ved Institutt for Jordkultur. Professor A. Njøs har gitt tillatelse til å bruke analyseresultatene.

Fosforinnholdet var meget stort i jordartsgruppene I, II, og III. Innholdet av P NaHCO₃ utgjorde for disse fra 23% til 33% av P_{AL}. Dette er noe mindre enn for gruppe IV. Det er vanskelig å forklare denne forskjellen. Det kan se ut som det har sammenheng med stor forskjell i fosforinnholdet. For 39 prøver med P_{AL} ≥ 30 mg/100 g utgjorde P NaHCO₃ 23% og for 48 prøver med P_{AL} 5–10 mg P var P NaHCO₃ 42% av P_{AL}.

Av leirjord (gruppe III) er det med prøver fra en gård i Verdal som ligger på avleiringer fra det store skredet i 1983. Bruket ble opprettet i 1934. Oppdyrkingen foregikk dels før krigen, men noe først i 1957–58. Jordarten er relativt stiv blågrå leire. Jorda er brukt til åker, eng og rotvekster, og gjødslet sterkt med husdyrgjødsel. I 13 prøver fra denne gården tatt i 1984 var pH 7,7 (7,6–8,0), P_{AL} 13,3 (9–19) og P NaHCO₃ 4,46 (3,1–5,7) mg P/100g i middel og P NaHCO₃ = 34% av P_{AL}. Innholdet av AL-løselig og særlig bikarbonatløselig fosfor var betydelig større enn i prøver av nyere planert leire.

Sterk gjødsling gjennom flere år og tilførsel av organisk materiale i planterester og husdyrgjødsel og forvitring gjennom 90 år er sannsynligvis årsaken til større innhold og mer lett-løselig fosfor i denne jorda. Innholdet av organisk C var i middel for disse prøvene ikke mer enn 1,9% (1,2–2,9%).

P_{AL} og P NaHCO₃ i prøver av bakkeplanert leire

Som det går fram av tabell 2 var det også relativt stort innhold av AL-løselig fosfor i prøvene av planert leire. Dette er i god overensstemmelse med tidligere undersøkelser av slik jord (12, 14, 15, 16).

Av bikarbonatløselig fosfor var det derimot lite i de aller fleste prøvene. I middel utgjorde P NaHCO₃ bare 14% og 10% av P_{AL}. Dette er tydelig mindre enn for prøver av matjordlaget i åkerjord med tilsvarende pH. Om årsaken til denne forskjellen er vanskelig å si noe sikkert, men det er enkelte forhold som det kan være grunn til å se på.

Leire fra dypere lag i marine avleiringer blir ved bakkeplanering ført ut på fyllinger eller kommer i dagen over forhøyninger og rygger hvor tildels tykke lag blir skavet bort. Slik leire er lite forvitret, har pH over 7 og inneholder som regel noe kalsiumkarbonat. Innholdet av organisk materiale er lite. Under slike forhold hvor fosforinnholdet er lite påvirket av tilførsel gjennom gjødsel, er det de opprinnelige fosforforbindelser i leira som setter sitt preg på oppløseligheten. At apatitt utgjør en betydelig større del av fosfor i planert leire enn i jord som er gjødslet og dyrket i lengre tid tyder både analysene og erfaringer fra forsøk på.

Den første tiden etter planeringen vil vekstvilkårene på arealer med planert leire være preget av disse forhold. Spesielt hvis det ikke blir sørget for at de planerte arealene blir påført det tidligere matjordlaget. Med den teknikk som etter hvert er utviklet ved bakkeplanering blir det lagt stor vekt på at dette blir gjort. Men i et kupert leirterreng er matjordlaget tynt og ikke særlig molddrikt over forhøyninger og øvre del av skrånninger. Selv om derfor planeringsarbeidet er godt utført, vil det være lite moldinnhold og uheldige kjemiske og fysiske forhold på bakkeplanerte arealer. Av de undersøkte 42 prøver av bakkeplanert leire var det lik eller mindre enn 1% organisk karbon i 32 av prøvene. Av de øvrige var det bare to prøver med

mer enn 2% organisk C. Under slike forhold får plantene dårlig utviklet rot-system og er mer utsatt for tørke enn ellers. Dette er forhold som vanskeliggjør opptak av fosfor.

Innholdet av organisk materiale har stor innvirkning på fysiske, kjemiske og biologiske forhold i jorda. Organisk materiale påvirker oppløseligheten av fosfor på forskjellige måter som ved å binde kalsium, ved at det dannes løselige kompleksforbindelser eller ved at organiske anioner fortrenger fosfor fra ulike forbindelser (8).

Binding i jorda av tilført fosfor

Lettløselig fosfor som blir tilført med gjødsel reagerer med jordmaterialet og danner etterhvert tungt løselige forbindelser. Det samme skjer med fosfor i organisk materiale som ved nedbryting blir mineralisert.

Ved fraksjonert ekstraksjon med forskjellige løsninger har man skilt ut følgende fire grupper av fosfor i jord, nemlig aluminium-, jern- og kalsium-fosfat, og fosfor som er adsorbert til uorganiske kolloider som jern- og aluminiumgrupper med positiv ladning, og til grupper med positiv ladning i organisk kolloidmateriale. Hvilke av disse gruppene det vil være mest av, avhenger av pH og andre kjemiske forhold i jorda.

I kalkrik jord vil lettløselige fosfater bli omsatt til mindre løselige kalsiumforbindelser som dikalsiumfosfat (CaHPO_4), etter hvert til oktakalsiumfosfat ($\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$) og eventuelt til slutt hydroksylapatitt ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) eller enda mer stabil fluorapatitt (22).

Omdannelse av lettløslige fosfater til tungtløselige og mindre tilgjengelige forbindelser er en langsom prosess. Tilført fosfor som ikke blir opptatt samme året, det dreier seg om 80–85% eller mer,

blir i noen grad tatt opp av senere avlinger. Ettervirkning av fosforgjødsel kan ofte påvises flere år etter gjødslingen, men effekten blir mindre etter hvert.

Behovet for gjødsling med fosfor beror på hva jorda inneholder av reserver og i hvilken utstrekning fosfor blir frigjort fra disse.

Dette kan illustreres således:

Adsorbert $\text{P} \rightleftharpoons \text{P}$ i jordvæsken \longrightarrow diffusjon \longrightarrow opptak i planter

Det er i form av H_2PO_4^- at plantene opptar fosfor. I jordvæsken forekommer fosfor som H_2PO_4^- og HPO_4^{2-} ioner. I sur jord er det overveiende H_2PO_4^- ved pH 7 like mye av H_2PO_4^- og HPO_4^{2-} men ved pH 8 og høyere pH er det svært lite av H_2PO_4^- noe som vanskeliggjør plantenes opptak av fosfor i alkalisk jord.

Plantene kan oppta fosfor fra oppløsninger med lavt fosforinnhold. For å få dekket behovet må det frigjøres fosfor etterhvert som noe blir fjernet som følge av opptak.

Analysemetoder for vurdering av jordas evne til å forsyne plantene med fosfor tar sikte på å bestemme foruten innholdet av oppløst fosfor, også en del av fosfor i forrådet og som det blir frigjort fosfor fra i veksttiden.

Ekstraksjonsløsningene må være tilpasset forholdene. Samme metode kan ikke gi like godt uttrykk for innholdet av tilgjengelig fosfor under alle forhold.

I forsøk på bakkeplanert leire var det god sammenheng mellom meravling ved gjødsling med fosfor og innholdet av natriumbikarbonatløselig fosfor, men ikke med AL-løselig. I jord som dette hvor fosforinnholdet for en vesentlig del stammer fra det primære innhold i leira og sannsynligvis for det meste forekom-

mer som apatitt, vil AL-metoden være lite skikket til å skille mellom tilgjengelig og ikke tilgjengelig fosforinnhold.

For kalkrik jord har natriumbikarbonatmetoden vist god overensstemmelse med opptatt fosfor og gjødselvirkingen av fosfor. Metoden er meget anvendt. Det er utført tallrike kar- og markforsøk og det foreligger stort materiale for vurdering av analysetallene.

Som eksempel kan nevnes at 1,5–1,7 mg P $\text{NaHCO}_3/100$ g ble ansett for å være tilstrekkelig for førvekster i England (8). I andre forsøk økte avlingene raskt etter gjødsling med fosfor i jord med inntil 2 mg P/100 g (9). Tilsvarende erfaringer er gjort i danske og norske karforsøk (7, 10, 11, 19). I forsøkene på bakkeplanert leire (16) var det på 10 av 11 felter sikre utslag for gjødsling med fosfor på jord med mindre enn 2,5 mg P/100 g. Siden AL-metoden er lite skikket til å vurdere fosfortilstanden på arealer med bakkeplanert moldfattig leire med høy pH, bør prøver av slik jord analyseres etter natriumbikarbonatmetoden.

Stort innhold av AL-løselig fosfor som det oftest er i bakkeplanert leire, viser at det er betydelig forråd av fosfor i slik jord. Men på grunn av høy pH og lite organisk materiale er dette fosfor lite tilgjengelig for plantene. Erfaring fra forsøk og praksis går ut på at det på bakkeplanert leire er behov for sterk gjødsling med fosfor og nitrogen, særlig ved dyrking av korn. Men de ugunstige fysiske og kjemiske forhold endres langsomt på denne måten.

Tilførsel av organisk materiale i form av husdyrgjødsel, kompostert kloakkslam o.l. vil bidra til å bedre strukturforholdene, redusere nitrogenbehovet og etter hvert øke oppløseligheten av fosfor. (Jfr. forholdene på gårdsbruket i

Verdal). Dyrking av eng med stort innslag av kløver har vist seg å slå godt til på planert jord. Stort og dyptgående rot-system på kløver og rester av overjordiske plantedeler bidrar etterhvert til å øke humusinnholdet og bedre strukturforholdene. Dyrking av kløverrikk eng på planert leire vil redusere gjødselbehovet og raskere føre til varige forbedringer av vekstvilkårene enn korndyrking. Det vil også være en god beskyttelse mot erosjon som ofte er et problem på planerte arealer.

Korrelasjon mellom analysetall etter AL-natriumbikarbonat- og ammoniumfluoridmetoden

I gammel åkerjord av kambrosilurisk opphav med for det meste svak sur til nøytral reaksjon, men neppe innhold av kalsiumkarbonat, er det utført bestemmelse av fosfor etter disse metodene (20). Korrelasjonsberegninger mellom PAL og P NaHCO_3 og mellom PAL og P NH_4F (0,03 M NH_4F og 0,01 M HCL) (1) er gjengitt i fig. 1 og 2.

Forholdet P NaHCO_3 : PAL var ikke større påvirket av pH i jordprøvene. Det var imidlertid tydelig tilfelle for P NH_4F i forhold til PAL . For prøver med $\text{pH} \leq 6$ ble det ekstrahert mer P med ammoniumfluorid enn med AL-metoden, for prøver med $\text{pH} 6,1 - 6,5$ praktisk talt like mye og for prøver med $\text{pH} \geq 6,6$ vesentlig mindre med NH_4F metoden.

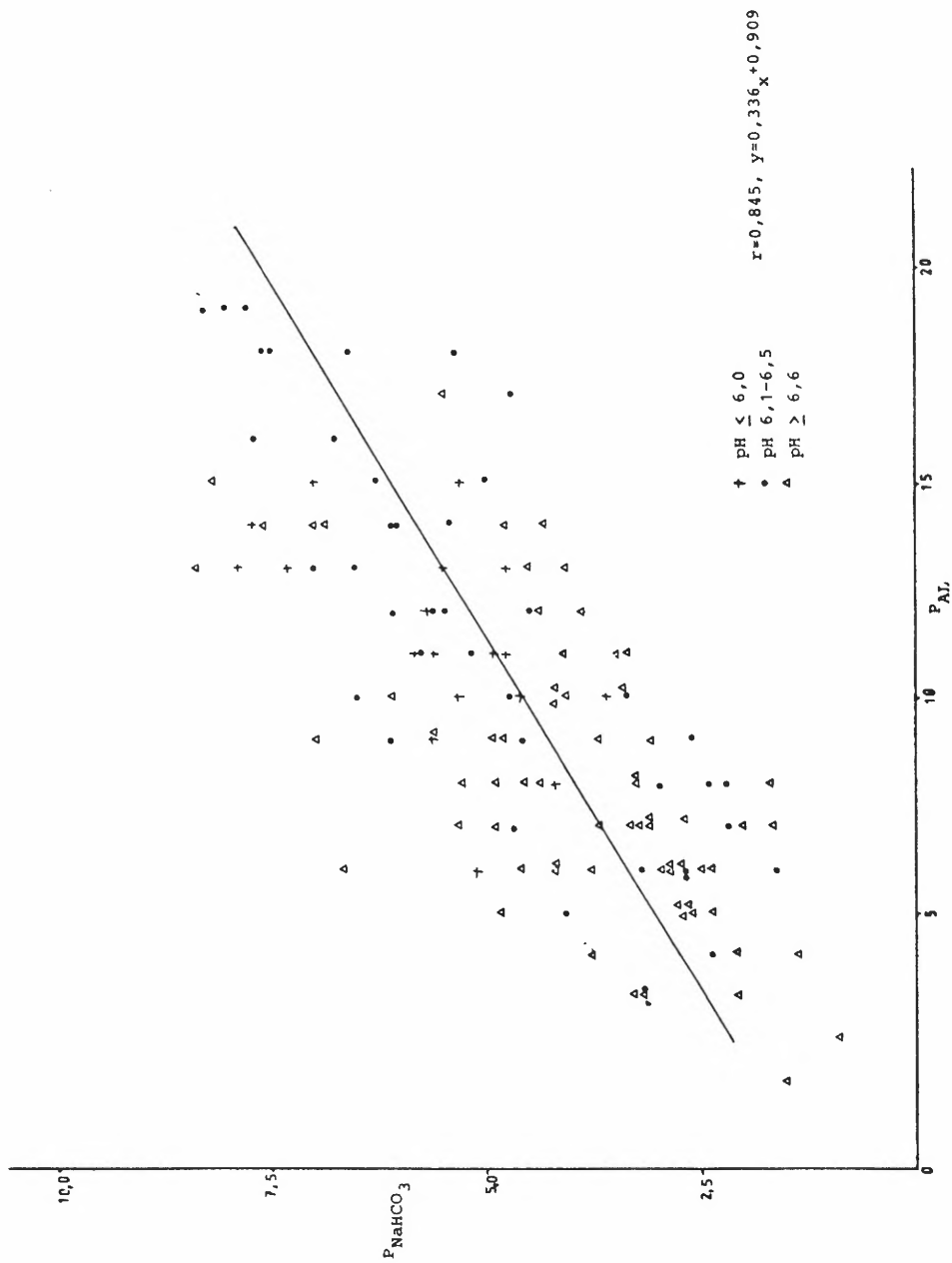


Fig. 1.
 Korrelasjon mellom PAL og $P \text{ NaHCO}_3$ i gammel åkerjord på Kambrosilurmorene.

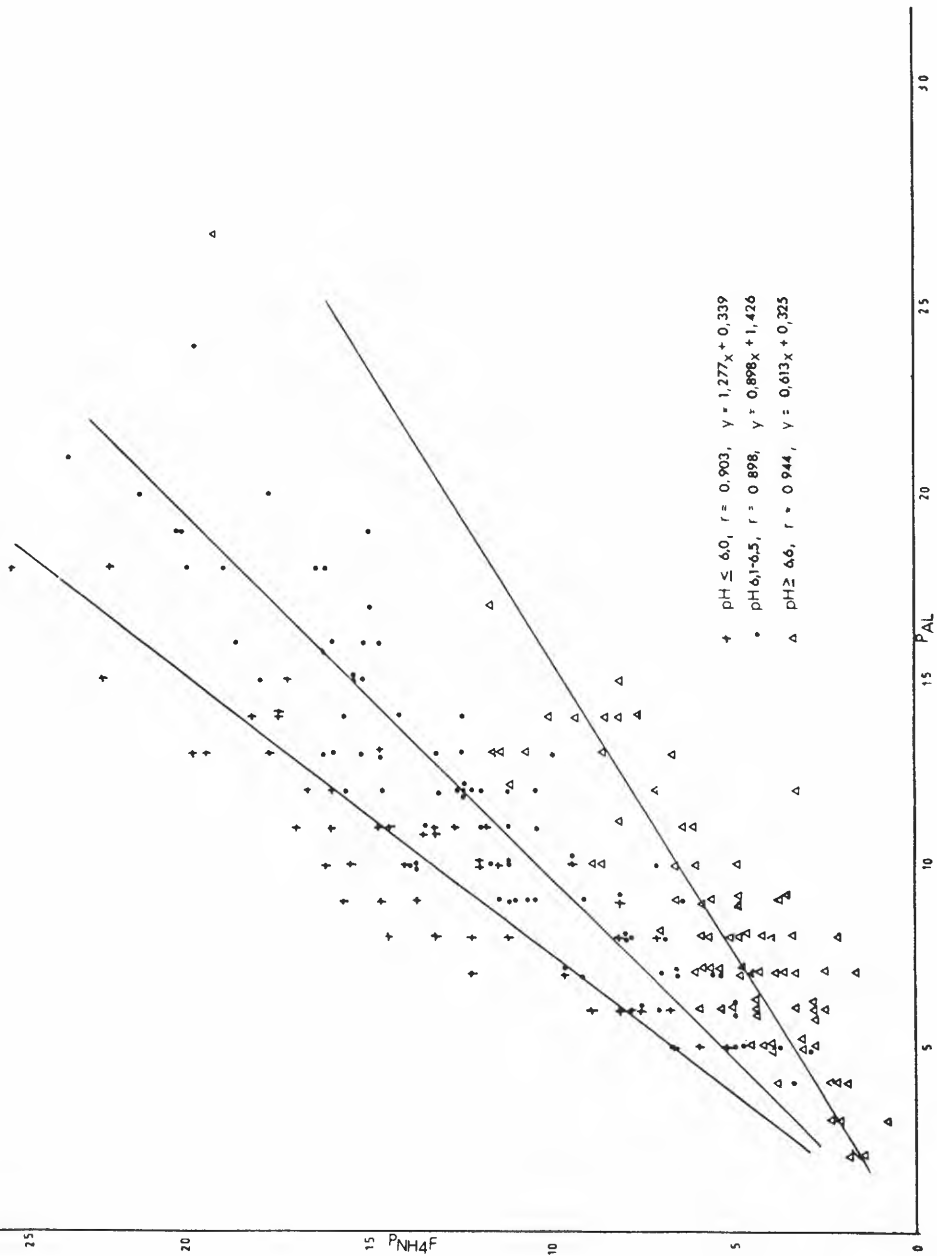


Fig. 2.
 Korrelasjon mellom P_{AL} og P_{NH_4F} i gammel åkerjord på kambrosilurmorene.

Det var god sammenheng mellom ekstrahert mengde fosfor etter de tre metodene. Det tyder på at fosfor er blitt frigjort fra forbindelser med lignende oppløselighet. Som tidligere nevnt, er uorganisk fosfor i jorda bundet som jern-, aluminium- og kalsiumfosfat. I sur jord er det mest av jern- og aluminiumfosfat. Med stigende pH og økt kalsiuminnhold øker innholdet av kalsiumfosfat. Aluminiumfosfat er mer tilgjengelig enn fosfor bundet til jernoksyder og hydroksyder. De tre ekstraksjonsløsningene frigjør fosfor fra aluminiumfosfat, men i forskjellig grad og av forskjellige årsaker.

Melkesyre i AL-løsningen danner løselige komplekser med aluminium, ammoniumfluorid danner tungt løselig aluminiumfluorid og som følge av høy pH (8,5) vil det med natriumkarbonat bli utfelt $\text{AL}(\text{OH})_3$.

I jord med høy pH og stort innhold av kalsium ble det med AL-metoden ekstrahert betydelig mer fosfor enn med de to andre metodene og mer enn det som plantene kan oppta. Men forskjellen mellom det som ble ekstrahert med AL-metoden og bikarbonatmetoden var vesentlig mindre enn for prøver av plantert leire. Dette kan bero på at i gammel åkerjord skriver en stor del av fosforinnholdet seg fra fosfor som i årenes løp er tilført med gjødsel og bundet i jorda. De forbindelser som på denne måten er oppstått, er tydeligvis mer oppløselige enn fosfor i prøver av bakkeplanert leire.

Hvorvidt AL-metoden kan gi like godt uttrykk for tilgjengelig fosfor i jord med svak sur og nøytral reaksjon som i sur jord hvor aluminiumfosfat representerer den viktigste kilde for tilgjengelig fosfor, kan en ikke si noe nærmere om

på grunnlag av disse sammenligninger. Bare forsøk i forbindelse med jordanalyser kan gi svar på det.

Det er i det hele lite vi har av fosforgjødslingsforsøk i forbindelse med sammenligning av jordanalyser etter forskjellige metoder. Jorda i vårt land har stort sett mer eller mindre sterk sur reaksjon. Det er derfor naturlig at AL-metoden er valgt som offisiell metode fordi den for sur jord hører til de beste for vurdering av fosfortilstanden og fordi det er en stor fordel at også kalium og magnesium blir bestemt i samme ekstraktet. Men for betydelige arealer innenfor kambrosilurumrådene og ellers i jord med svak sur, nøytral til alkalisk reaksjon vet vi lite om AL-metoden er like god som andre metoder til å vurdere fosfortilstanden. Det ville derfor være ønskelig om det fra slik jord kunne bli utført fosforgjødslingsforsøk i forbindelse med jordanalyser etter relevante analysemetoder for å belyse dette.

Comparison of AL- and sodiumbicarbonate soluble phosphorus in weakly acid and neutral soils.

Comparisons have been carried out between extracted amount of phosphorus with the AL- and the sodiumbicarbonate method in soil samples with $\text{pH} \geq 6.6$. Considerable less sodiumbicarbonate soluble phosphorus (P NaHCO_3 in mg/100 g) in relation to P_{AL} was extracted from unweathered clay samples on levelled areas than from samples of surface soil on old arable land (Table 2). High pH, low content of organic matter and some content of calciumcarbonate characterize the deeper layers of marine clay deposits in which phosphorus generally occur as apatite. Apatite as it occur in rockphosphate is soluble to

some extent in the AL-solution but very little in sodiumbicarbonate (Table 1).

In samples of the ploughing layer in old arable fields however, where the content of phosphorus to a greater extent consist of phosphorus applied as fertilizer the ratio P_{NaHCO_3}/P_{AL} was considerably higher than for levelled clay.

In fertilizer experiments on levelled clay high correlation was found between response to phosphorus and P_{NaHCO_3} but not to P_{AL} . The sodium bicarbonate method should therefore be recommended for determination of phosphorus status in soil samples of levelled clay.

If this, or other methods should be preferred to the official AL-method also for other soil samples with high pH, can only be decided by conducting fertilizer experiments in connection with soil analysis according to relevant methods.

Correlation has been determined between P_{AL} and P_{NaHCO_3} and between P_{AL} and P_{NH_4F} in soil samples derived from Prekambrian material. The results are given in Figures 1 and 2. Significant and relatively close correlation indicate that phosphorus being dissolved from compounds of similar solubility.

Sluttbemerkning

Jordprøver med $pH \geq 6,6$ er av fagassistent A. Opem valgt ut blant analyserte prøver fra 1984. Avdelingsingeniør M.Monsen og Cand.real. I. Dahl har utført en del av analysene. Utkast til manuskriptet har jeg drøftet med forskjellige personer ved Statens Jordundersøkelse og andre, og fått gode råd. For all hjelp som jeg har mottatt vil jeg si hjertelig takk.

Litteratur

1. Bray, R.H. and L.T. Kurtz 1945. Soil Sci. 59. 39–45.

2. Chang, S. C. and M.L. Jackson 1957, Soil Sci. 84. 133–144.
3. Egnér, H., H. Riehm u. R. Domingo 1960. Kgl. Landbr. högsk. Ann. 26. 199–215.
4. Gisiger L. u. I. Pulver 1959. Agrochimica 3. 112.
5. Høltedahl, O. 1927. Statens Råstoffkomité publik. nr. 26.
6. Hougen, H., E. Klüver og O.A. Løkke. Statens Råstoffkomité. Publik. nr. 22.
7. Kyllingbæk, A. 1970. Kgl. Vet. Landbohøjsk. Årsskr. 170–180.
8. Mattingly, G.E. and O. Talibuden 1967, Topics in phosphorus Chemistry 4. 157–290.
9. Mattingly, G.E. 1980. Chem. Industry 17. 690–693.
10. Nielsen, J. Dising 1979. Tidsskr. Plan-teavl 83. 485–491.
11. Nielsen, J. Dising 1984. Tidsskr. Plan-teavl 84. 31–35.
12. Njøs, A. 1980. Aktuelt fra L.O.T. nr. 5. 32–48.
13. Olsen, S.R., C.V. Cole, F.S. Watanabe, and A. Dean, 1954. U.S.A. Cirkular 939 1–19.
14. Prestvik, O. 1974. Aktuelt fra L.O.T. nr. 4. 40–44.
15. Riley, H. 1982. Framdriftsrapport for NLVF prosjekt. Dyrkingsteknikk for bakkeplanert leirjord og på siltjord. 59 s.
16. Riley, H. og K. Steenberg 1985. Forsk. forsøk 36. 177–183.
17. Rove, O. 1926. Statens Råstoffkomité publik. 23. 1–68.
18. Scheffer, F. P. Schachtschabel, H.P. Blume, K.H. Hartge u. Schwertmann. Lehrb. der Bodenkd. 10 Ed. Stuttgart.
19. Semb, G., K. Steenberg og A. Øien 1965. MNLH 44. 1–20.
20. Semb, G. og L. Sogn 1986. Meld. nr. 20. Forsøksavdelingen ved Statens Kornforretning.
21. Uhlen, G. og G. Semb 1962. Forsk. Forsøk 13. 189–207.
22. Werner, W. 1969. Zeitschr. Pflanzener-nähr. Düng. u. Bodenkd. 122. 19–31.
23. Werner, W. 1971. Zeitschr. Pflanzener-nähr. Düng. u. Bodenkd. 129. 30–42.