

Bioforsk Rapport

Vol. 5 Nr. 63 2010

Fosfor i avfallsbaserte produkter - kjemisk beskrivelse av avløpslam, kompost og kjøttbenmel

Anne Bøen

Bioforsk Jord og Miljø





Hovedkontor
Frederik A. Dahls vei 20,
1432 Ås
Tlf: 03 246
Fax: 63 00 92 10
post@bioforsk.no

Bioforsk Jord og Miljø
Frederik A. Dahlsvei 20
1432 Ås
Tlf: 03 246
anne.boen@bioforsk.no

Tittel/Title: Fosfor i avfallsbaserte produkter - kjemisk beskrivelse av avløpslam, kompost og kjøttbenmel
Forfatter(e)/Autor(s): Anne Bøen

Dato/Date: 08.04.2010	Tilgjengelighet/Availability: Åpen	Prosjekt nr./Project No.: 2110170	Arkiv nr./Archive No.:
Rapport nr./Report No.: 63/10	ISBN-nr.: 978-82-17-00639-8	Antall sider/Number of pages: 33	Antall vedlegg/Number of appendix: 0

Oppdragsgiver/Employer:	Kontaktperson/Contact person:
	Anne Bøen

Stikkord/Keywords: Slam, fosfor, jord, kjøttbenmel, kompost Biosolids, sludge, phosphorus, meat- and bonemeal	Fagområde/Field of work: Avfallsbaserte gjødselvarer Waste-based fertilizers
--	---

Sammendrag Denne rapporten dokumenterer fosforinnholdet i ett kjøttbenmelprodukt, 6 kompostprodukter, 3 slamprodukter og jordprøver fra 4 lokaliteter før og etter tilførsel av slam. Analysemetodene som er benyttet er utviklet for å brukes på jord. Analytiske problemer med å anvende metodene på andre materialer er beskrevet i rapporten.

Godkjent / Approved

Roald Sørheim

Prosjektleder / Project leader

Trond Knapp Haraldsen

Forord

Denne rapporten er skrevet som del av et PhD-kurs ved Universitetet for Miljø- og Biovitenskap. Rapporten gjennomgår ulike metoder relevante for å beskrive fosforets kjemi i slam, avfallsbaserte produkter og jord. Et utvalg av norske slam-, kompost- og kjøttbenmelprodukter er brukt som prøvematerialer. Det er også analysert jord med og uten tilførsel av avløpslam. De ulike analysemetodene er beskrevet detaljert, de viktigste resultatene er derfor samlet i et sammendrag. Kapittel 2 gir en oversikt over prøvematerialet som er brukt. Prøvematerialer ble valgt for å gi en bred oversikt over ulike typer avfallsbaserte produkter og jord tilført avfallsbaserte produkter. Slam inkluderes her i begrepet avfallsbasert produkt. Kapittel 3, 4 og 5 beskriver metodene og resultater. Mange av metodene er utviklet for å brukes på jord. I den grad det har oppstått analytiske problemer ved å overføre metoden til avfallsbaserte produkter er det beskrevet i rapporten.

Innhold

Sammendrag.....	6
1. Innledning	8
2. Beskrivelse av prøvematerialene	9
3. Forbehandling og innledende karakterisering av prøvematerialer.....	10
3.1 Forbehandling	10
3.2 pH.....	10
3.3 Tørrstoff i prøvene.....	11
3.4 Glødetap/moldinnhold	11
3.5 Karbon- og nitrogeninnhold	12
4. Fosforkarakterisering av prøvematerialer	15
4.1 Kvantifisering av fosfor, jern og aluminium	15
4.2 Forbehandling av utstyr til fosforanalyser.....	15
4.3 Total P, uorganisk P og organisk P	15
4.4 Vannløselig P.....	17
4.5 Lett tilgjengelig fosfor/labil P.....	18
4.6 Fosforfraksjonering	19
4.7 Adsorpsjonsisotermer	28
5. Amorft og krystallinsk jern og aluminium i prøvematerialene	30
5.1 Oxalat-løselig jern og aluminium (aktive/amorfe Fe- og Al-oksider)	30
5.2 Dithionit-løselig jern og aluminium (totale/"frie" Fe- og Al-oksider)	31
6. Referanser	33

Sammendrag

Denne rapporten dokumenterer fosforinnholdet i ett kjøttbenmelprodukt, 6 kompostprodukter, 3 slamprodukter og jordprøver fra 4 lokaliteter før og etter tilførsel av slam. Analysemetodene som er benyttet er utviklet for å brukes på jord. Analytiske problemer med å anvende metodene på andre materialer er beskrevet i rapporten.

Totalt, uorganisk og organisk fosfor: Kjøttbenmel, slam og kompost er ulike materialer med hensyn på konsentrasjon og bindingsegenskaper for fosforet (P). Kjøttbenmelet er svært rik på P (4,4%). I slammene varierer innhold av total P fra 0,8 til 1,8 %. I de stabiliserte komposttypene ligger innholdet mellom 0,6 og 0,7 %, mens det er rundt halvparten i fersk kompost. Oppkonsentreringen gjennom kompostering skjer på grunn av tap av organisk materiale under prosessen. Generelt domineres alle de avfallsbaserte gjødselvarene av uorganiske P fraksjoner (82-93% uorganisk P).

Jord tilført slam inneholder mer fosfor enn jord uten slam, dessuten er andel organisk P gjennomgående høyere i jord tilført slam. Dersom man setter innholdet i jord uten slamtilførsel til 1 får man følgende relative konsentrasjon av total P i de øvrige prøvematerialene:

	Relativt P-innhold (total P)
Kjøttbenmel	50
Avløpsslam	16
Kompost av matavfall	7
Landbruksjord (tilført slam)	1,5
Landbruksjord (uten tilført slam)	1

Vannløselig fosfor: Jord og avløpsslam har lavt innhold av vannløselig P. Høyest konsentrasjoner finnes i fersk, ukalket kompost og i kompostert biodoavfall. Her utgjør vannløselig P hhv. 26 og 27% av total P, i de andre prøvematerialene utgjør den mindre enn 4%. Ikke-kalket kompost har mer vannløselig fosfor enn kalket kompost, sannsynligvis fordi kalsiumet i kalken binder fosfater. Høyt innhold av vannløselig P i fersk kompost kan og skyldes høyt innhold av organiske syrer i komposten, disse vil konkurrere med fosfater om tilgjengelige bindingsplasser.

Materialenes reservoar av lett tilgjengelig fosfor: Kjøttbenmel har svært mye høyere konsentrasjon av lett tilgjengelig P enn slam og kompost. Lett tilgjengelig fraksjon (P-AL i % av total P) er derimot høyest i biodokompost.

	Lett tilgjengelig fraksjon (P-AL i % av total P)
Biodokompost	68
Matavfallskompost	39-51
Kjøttbenmel	41
Slam	1,2- 3,1

Jord tilsatt slam har gjennomgående høyere innhold av lett tilgjengelig P enn tilsvarende referansejord. Lettleirene som ble undersøkt har hatt en større økning i lett tilgjengelig P enn total P i jorda, altså har andel lett tilgjengelig fosfor i jorda økt etter slamtilførsel. Det motsatte er tilfelle i sandig silt.

Fosforfraksjonering: 3 typer jernfelt slam ble undersøkt (FREVAR, VEAS og TAU). I alle slamtypene var innholdet av vannløselig fosfor og plantetilgjengelig fosfor (P-AL ekstraherbart) lavt. Ca-bundet fosfat er tilstede i alle slamtypene og resultatene tyder ikke på at mer av fosfatet er bundet til Ca i slam hvor det er tilsatt kalk i behandlingsprosessen. Slam som var tilført kalk hadde derimot mer fosfat i fraksjonen lett tilgjengelig fosfat bundet til Fe- og Al og organisk materiale. P-AL korrelerte best mot løst bundet fosfat, men datagrunnlaget er for lite til å si noe sikkert om disse sammenhengene. Metoden for fosforfraksjonering er utviklet for jord, og det er en rekke metodiske problemer med å bruke den på andre materialer. Dette er beskrevet i rapporten.

Amorfe (reaktive) jern- og aluminiumsforbindelser i prøvematerialene: Innholdet av reaktive jern- og aluminiumsforbindelser var høyest i slammene. Til sammenlikning ligger innholdet i kjøttbenmel og kompostert biodoavfall svært lavt. Fosformetningsgrad ($P_{ox}/(0,5(A_{lox} + Fe_{ox}))$) gir et mål på hvor stor andel av de reaktive bindingsplassene hvor det er adsorbent fosfor. En fosformetningsgrad < 1 antyder at det fortsatt er jern- og aluminiumsoksider tilstede som kan adsorbere fosfor, dette ser ut til å være tilfelle i TAU og FREVAR-slammene. Dersom man ser bort fra kjøttbenmel, hvor jern- og aluminium er en lite relevant parameter, er det en positiv korrelasjon mellom vannløselig P (mg/kg ts i GJP) og fosformetningsgrad. Det er også en positiv, men ikke like god korrelasjon mellom P-AL (mg/kg ts i GJP) og fosformetningsgrad.

I jordprøvene er det en gjennomgående økning av aktive aluminiumsoksider etter tilførsel av slam, dette er også tilfelle på jord tilført slam 12 år tidligere. For aktive jernoksider er endring etter slamtilførsel sprikende. Jordprøvene viser heller ikke noen entydig økning av jordas fosformetningsgrad etter tilførsel av slam i jorda, noe som antyder at jorda har like stor evne til å binde fosfor *etter* slamtilførsel som før slamtilførsel. Årsaken til dette er at slammene, i tillegg til å inneholde P også tilfører jorda aktive jern- og aluminium oksider.

1. Innledning

Fosfor (P) er et nødvendig næringsstoff for alle levende organismer. I moderne landbruk har fosforgjødsling vært svært viktig for økt produktivitet. Gjennom de siste tiårene har man imidlertid bygd opp langt høyere fosforreserver i landbruksjord enn det som er nødvendig for en god planteproduksjon. Det mest åpenbare og diskuterte problemet med denne overgjødningen er at fosfor bidrar til økologisk ubalanse i vannsystemer.

Moderne matproduksjon er avhengig av fosfor hentet fra fosforrik malm. Hovedmengden av fosforrik malm finnes i noen få land i verden, derunder Kina, Vest-Sahara (kontrollert av Marokko), USA og Russland. 90 % av fosfatet som utvinnes brukes i matproduksjon, først og fremst i mineralgjødsel (EFMA, 2000). Selv om de globale fosfat-ressursene totalt sett er store, er de globale reservene (kjente og økonomisk drivverdige) av fosfat er begrenset og estimert til å vare i 50-100 år (Cordell et al, 2009; Herring og Fantel, 1993).

Både miljø- og ressursmessig er det viktig at fosfor benyttes effektivt. Tiltak for en bedre fosforutnyttelse kan inkludere både mer effektiv utnyttelse av fosfat som går inn i matproduksjon og bedre utnyttelse av fosforet som allerede finnes i matsystemet (husdyrgjødsel, avfall fra matproduksjon, avløp etc).

Rundt 6000 tonn fosfor havner årlig i avfall og avløp (Bøen, 2010), dette er fosfor som i all hovedsak stammer fra matproduksjon. Skal dette fosforet kunne tilbakeføres til matproduksjon må det foreligge i produkter som er egnet for å tilbakeføre til jordbruket og fosforet må være på en kjemisk form som er tilgjengelig for plantene. Fosfor bindes lett i relativt tungt tilgjengelige former og påvirkes i stor grad av behandlingsprosesser. Behovet for kunnskap om fosforets kjemiske binding i slam og avfallsbaserte produkter er derfor tilstede.

2. Beskrivelse av prøvematerialene

Prøvematerialer ble valgt for å representere et bredt utvalg av avfallsbaserte gjødsel- og jordforbedringsprodukter (GJP), samt jord tilført avfallsbaserte GJP. Avfallsbaserte gjødselvarer inkluderer både typiske gjødsler og jordforbedringsmidler og utvalget skal representere:

- Ulike produktgrupper (kjøttbenmel, kompost og slam)
- Komposter med ulik stabiliseringsgrad (fersk og moden kompost)
- Kompost med og uten tilsetning av kalk (kalk tilsatt før kompostering)
- Kompost av ulike avfallstyper (matavfall og slam)
- Behandling av avløp med/uten fellingskjemikalier
- Slambehandling med/uten kalktilsetning.

Prøvematerialene er beskrevet mer detaljert i tabell 3.

Tabell 3. Beskrivelse av prøvematerialer

GJØDSEL/JORDFORBEDRING	
Kjøttbenmel	Kjøttbenmel
BF Fersk kompost (kalket)	Fersk, kalket biokompost (laget av matavfall) fra 150 l reaktor. Kompostert 9 dgr.
BF Fersk kompost	Fersk biokompost (u kalk) fra 150 l reaktor. Kompostert 9 dager
BF Moden kompost (kalket)	Stabil, kalket biokompost fra 150 l reaktor. Ca. 1,5 år gammel.
BF Moden kompost	Stabil biokompost (u kalk) fra 150 l reaktor. Ca. 1,5 år gammel.
Agder biokompost (kalket)	Biokompost fra storranke (kalket)
Slam VEAS	Jernfelt, anaerobt stabilisert og kalkkondisjonert (Ca(OH) ₂) slam
Slam Frevar	Jernfelt, anaerobt stabilisert slam
Slam TAU	Jernfelt slam, stabilisert med ORSA-metoden (CaO-tilsetning)
Kompost av biodoavfall	Kompost av biodoavfall (faeces)
JORD	
Sandig silt	Feltforsøk Jordforsk 1995 (før tilførsel av 20 t RA2 slam/da)
Sandig silt med 20 t RA2slam	Feltforsøk Jordforsk 1995
Lettleire	Feltforsøk Jordforsk 1995 (før tilførsel av 20 t RA2 slam)/da)
Lettleire med 20 t RA2slam	Feltforsøk Jordforsk 1995
Lettleire før VEAS	Feltforsøk v. Låven, UMB 2007-2009. Før tilsetning av VEAS slam
Lettleire med VEAS	Feltforsøk v. Låven, UMB 2007-2009. 2 t VEAS slam/da vårspredd, prøver tatt høst 07
Lettleire før Frevar	Feltforsøk v. Låven, UMB 2007-2009. Før tilsetning av Frevar slam
Lettleire med Frevar	Feltforsøk v. Låven, UMB 2007-2009. 2 t Frevar-slam/da vårspredd, prøver tatt høst 07

3. Forbehandling og innledende karakterisering av prøvematerialer

3.1 Forbehandling

Prøvematerialene ble tørket ved 40 °C i ca. 2 døgn, deretter siktet på 2 mm. For jordprøvene besto sikterest (>2 mm) av fin grus. I kompostprøvene besto sikterest av fremmedlegemer (først og fremst plast og glassbiter) og av strukturmateriale (bark og små pinner av hageavfall). I de anaerobt stabiliserte slamtypene gikk stort sett hele prøven gjennom 2 mm sikt, mens det ORSA-stabiliserte slammet som ikke har gjennomgått noen biologisk prosess inneholdt mye papirfiber (sannsynligvis dopapir) som ikke var mulig å få siktet gjennom. Dette tyder på at papirfibrene løses opp eller muligens brytes ned i den anaerobe prosessen. Siktet prøve ble oppbevart tørt ved romtemperatur.

Til enkelte prøver skal prøvematerialet knuses helt ned til et fint mel. Dette ble gjort i en agatmorter. Knusetid var 3-4 minutter. Prøvene ble oppbevart i tørkeskap ved 40 °C for å hindre at prøvematerialet trakk til seg fuktighet fra luft.

3.2 pH

3.2.1 Metode

10 ml prøvemateriale (tørket 40 °C, siktet 2 mm) ble tatt ut med måleskje, plassert i et olabeger og tilsatt 25 ml destillert vann. Prøvene fikk stå over natten og ble deretter ristet opp ca. 15 minutter før pH-måling. pH ble analysert på en ORION modell SA720 med Ross kombinasjonselektrode.

3.2.2 Resultater

pH resultater er gitt i tabell 4.

Tabell 4 pH i prøvematerialene

GJØDSEL/JORDFORBEDRING	pH	JORD	pH
Kjøttbenmel	6,26	Sandig silt	7,12
BF Fersk kompost (kalket)	6,39	Sandig silt med 20 t RA2	6,83
BF Fersk kompost	5,15	Lettleire	5,74
BF Moden kompost (kalket)	7,78	Lettleire med 20 t RA2	6,36
BF Moden kompost	8,18	Lettleire før VEAS	5,86
Agder biokompost (kalket)	7,64	Lettleire med 2 t VEAS	6,63
Slam VEAS	7,6	Lettleire før Frevar	5,94
Slam Frevar	6,42	Lettleire med 2 t Frevar	6,02
Slam TAU	12,65		
Kompost av biodoavfall	6,92		

3.3 Tørrstoff i prøvene

Under forbehandling ble prøvene tørket ved 40 °C, dette er skånsom tørking for å hindre endringer i selve materialet. Prøvematerialet vil fortsatt kunne inneholde en liten mengde vann etter tørking ved 40 °C, dette bestemmes ved å tørke materialet ved 105 °C.

Under avfallsbehandling er tørrstoff i materialet en nyttig driftsparameter. For de avfallsbaserte produktene er også tørrstoff i utgangsmaterialet bestemt.

3.3.1 Metode

Ca. 1 ss prøvemateriale plasseres i en digel. Vekt av digel og prøve måles. Prøven tørkes deretter ved 105 °C over natt. Vekt av digel og prøve veies på nytt. Tørrstoff beregnes ved formel:

$$TS (\%) = (m_T - m_D) / (m_F - m_D) * 100$$

m_T -vekt av digel og prøve etter tørking
 m_F -vekt av digel og prøve før tørking
 m_D -vekt av digel

3.3.2 Resultater

Alle prøvene som var forbehandlet med tørking på 40 °C hadde et tørrstoffinnhold over 90 % (tabell 5). Biokompostene hadde tørrstoff mellom 41 og 46 %, noe som er rimelig å finne i denne typen materialer. Kompost av biodoavfall hadde lavt tørrstoffinnhold (27%) uten å virke unormalt fuktig.

3.4 Glødetap/moldinnhold

For avfallsbaserte produkter er det vanlig å benytte glødetap som en rask og enkel måte å måle innholdet av organisk materiale. I jord angis moldinnholdet, dette er glødetap korrigert for leirinnhold. Grunnen til denne korreksjonen er at leir inneholder kjemisk bundet vann (Krogstad, 1992).

3.4.1 Metode

Digler med prøvemateriale tørket ved 105 °C, glødes ved 550 °C i minst 3 timer. Glødetapet er massetapet i prosent av innveid prøve. For jordprøver trekkes det fra en korreksjonsfaktor (Krogstad, 1992) for å finne moldinnholdet.

3.4.2 Resultater

Organisk innhold, målt som glødetap, er gitt i tabell 5. Kjøttbenmel har et organisk innhold like under 70 %. Grovt sett representerer de resterende 30 % benfraksjon, pluss askerest fra kjøttfraksjonen. Det betyr at kjøttbenmelet på vektbasis inneholder mer kjøttrester enn benrester.

Kompostene har et organisk innhold mellom 40 og 87 %. Fersk kompost har som ventet høyere organisk innhold enn moden kompost. Kalket kompost har lavere organisk innhold enn ukalket kompost, dette som en følge av at kalk følger askeresten under gløding. Kompost av biodoavfall har et organisk innhold på 87,8 %. Dette er høyt og tyder på at komposten er lite omdannet.

For jordprøvene er organisk innhold gjennomgående noe høyere i prøver tilført slam enn i prøver uten slamtilførsel. Dette er både tilfelle i prøver som ble tilført RA2-slam 12 år før prøveuttak og i prøver tilført VEAS- og FREVARslam samme vår som prøveuttak.

3.5 Karbon- og nitrogeninnhold

3.5.1 Metode

100-200 mg prøvemateriale ble veid inn i tinnfolie og analysert ved tørr forbrenning på en Leco CHN 1000. Metode for total karbon er beskrevet av Nelson og Sommers (1982), metode for total nitrogen av Bremner og Mulvaney (1982).

3.5.2 Resultater

Gjødsel- og jordforbedringsmidler har høyt C- og N-innhold i forhold til jord (tabell 6). Kjøttbenmel skiller seg fra andre GJP ved et vesentlig høyere nitrogeninnhold og et lavt C/N-forhold. Dette gjør kjøttbenmel svært interessant som nitrogengjødsel. De øvrige GJP har rundt 2 % N, ca. 10 ganger høyere konsentrasjon enn i jord.

OM/C angir forholdet mellom organisk innhold (målt som glødetap%) og karboninnhold (% av TS). Dette forholdet er gjennomgående lavere for GJP enn for jord og en enkel t-test viser signifikant forskjell ($\alpha = 0,05$). Dette viser at GJP har høyere konsentrasjon av andre elementer (som hydrogen, oksygen, nitrogen) i det organiske materiale.

Tabell 5. Tørrstoff, glødetap og moldinnhold i prøvematerialene

	TØRRSTOFF		GLØDETAP
	i tørket prøve (40 °C, siktet 2mm)	i fuktige prøver	
	% av prøve tørket 40 °C	% av våtvekt	% av tørrvekt
GJØDSEL/JORDFORBEDRING			69,1
Kjøttbenmel	96,5		63,1
BF Fersk kompost (kalket)	94,9	43,7	69,3
BF Fersk kompost	94,8	42,0	40,3
BF Moden kompost (kalket)	95,1	47,5	54,2
BF Moden kompost	93,5	41,1	46,7
Agder biokompost (kalket)	94,9	45,5	33,0
Slam VEAS	93,7		40,3
Slam Frevar	92,6		34,8
Slam TAU	93,3		87,8
Kompost av biodoavfall	91,3	26,9	
JORD			MOLDINNHold
Sandig silt	98,8		5,2
Sandig silt med 20 t RA2	98,7		5,6
Lettleire	98,8		3,4
Lettleire med 20 t RA2	98,7		3,6
Lettleire før VEAS	97,9		5,8
Lettleire med 2 t VEAS	98,1		6,2
Lettleire før Frevar	98,3		5,2
Lettleire med 2 t Frevar	98,5		5,3

Tabell 6. Karbon- og nitrogeninnhold (% av prøve tørket v 40 °C), C/N-forhold og OM/C. OM/C er forholdet mellom organisk innhold (glødetap%) og karboninnhold

GJØDSEL/JORDFORBEDRING	% C	%N	C/N	OM/C
Kjøttbenmel	38,9	8,6	4,5	1,8
BF Fersk kompost (kalket)	36,4	2,1	17,3	1,7
BF Fersk kompost	38,6	2,4	16,1	1,8
BF Moden kompost (kalket)	23,3	2,1	11,1	1,7
BF Moden kompost	29,4	2,2	13,4	1,8
Agder biokompost (kalket)	28	2,5	11,2	1,7
Slam VEAS	19,5	1,6	12,2	1,7
Slam Frevar	19,4	2,4	8,1	2,1
Slam TAU	22,3	1,7	13,1	1,6
Kompost av biodoavfall	45,9	2,1	21,9	1,9
JORD				
Sandig silt	2,2	0,16	13,8	2,4
Sandig silt med 20 t RA2slam	2,5	0,18	13,9	2,2
Lettleire	1,6	0,13	12,3	2,1
Lettleire med 20 t RA2slam	1,6	0,15	10,7	2,2
Lettleire før VEAS	2,7	0,23	11,7	2,1
Lettleire med 2 t VEAS	2,9	0,24	12,1	2,1
Lettleire før Frevar	2,4	0,21	11,4	2,2
Lettleire med 2 t Frevar	2,5	0,21	11,9	2,1

4. Fosforkarakterisering av prøvematerialer

4.1 Kvantifisering av fosfor, jern og aluminium

Innhold av fosfor i de ulike fosforekstraktene ble målt spektrofotometrisk (Gilford Instruments), denne måler innholdet av ortofosfat i ekstraktet.

10 ml ekstrakt (for mange ekstrakter må denne være 10 eller 100 ganger fortynnet for at prøven skal få en pH hvor man oppnår fargeutvikling). Blå farge utvikles etter tilsetning av 0,4 ml askorbinsyre (5 g/100 ml) og 0,4 ml molybdatreagens. Prøvene ristes godt og fargeutvikling måles på spektrofotometer etter ca. 15 minutter (700 nm).

I enkelte tilfeller hadde ekstraktene noe egenfarge eller de var blakket, dette vil kunne påvirke lysgjennomstrømning i spektrofotometrisk måling. For å eliminere bidraget av blakking/egenfarge i absorbansmåling ble det laget 2 prøver for måling: en prøve kun tilsatt molybdat (1, denne utviklet ikke blåfarge) og en prøve tilsatt molybdatreagens og askorbinsyre (2, utvikler blåfarge sammen med fosfor). Absorbans pga egenfarge ble trukket fra absorbans i prøven (2) - (1).

ICP-MS ble brukt til å måle aluminium, jern og fosfor ved dithionit- og oxalat-ekstraksjon. Denne vil måle totalt innhold av P i prøven.

4.2 Forbehandling av utstyr til fosforanalyser

Fosfor kan sitte igjen på vegger i glass- og plastutstyr. I alle fosforanalyser er derfor alt glass- og plastutstyr vasket med syre etter vanlig vask i oppvaskmaskin.

4.3 Total P, uorganisk P og organisk P

Prinsippet for denne metoden er å måle uorganisk P ekstrahert med sterk svovelsyreløsning. Denne fraksjonen måles i glødet prøve og ikke-glødet prøve. I den glødede prøven er organisk P omgjort til uorganisk P gjennom oksidasjon ved høy temperatur. Svovelsyreekstraksjon av glødet prøve måler derfor total P i prøven, mens samme ekstraksjon på ikke-glødet prøve måler uorganisk P i prøven.

4.3.1 Metode (Møberg og Petersen, 1982)

Total P: 1,00 g finmalt prøve (tørket 40 °C, siktet på 2 mm og knust i agatmorter) glødes ved 550 °C i minst 1 time. Gløderesten overføres til en 50 ml glassflaske.

Uorganisk P: 1,00 g finmalt prøve (tørket 40 °C, siktet på 2 mm og knust i agatmorter) veies inn i en 50 ml glassflaske.

Videre prosedyre er lik for total P og uorganisk P: Tilsett 5 ml 6 M H₂SO₄, pass på at alt prøvematerialet fuktes. Flaskene skal stå i vannbad ved 70 °C i 10 minutter. Deretter tilsettes 5 ml 6 M H₂SO₄ en gang til. La flaskene stå og kjøle 1 time. Materialet fortynnes til 250 ml i erlenmeyerkolbe.

Kolbene står deretter i ro i minst 2 døgn før analyse, slik at partikler sedimenterer. Før analyse fortynnes ekstraktet 10X med destillert vann for å redusere syrekonsentrasjon. Prøver med høyt P-innhold fortynnes ytterligere (med destvann) til fosforkonsentrasjon i ekstraktet ligger mellom 0 og 1 ppm. Fosforkonsentrasjon bestemmes spektrofotometrisk.

Organisk P: bestemmes som differanse mellom total og uorganisk P.

Observasjoner

Ekstrakt av kjøttbenmel for ikke-glødet prøve (bestemmelse av uorganisk P) ble ikke klar. Tilsvarende ekstrakt av ORSA-slam hadde lett organisk materiale flytende i toppen av kolben (sannsynligvis cellulosefibre). Begge ekstraktene ble sentrifugert 5 minutter med 15 000 rpm. Dette gav klarere ekstrakt for begge prøvetypene. Ekstrakt av kjøttbenmel var fortsatt blakket, men ble klart etter en videre filtrering gjennom 0,45 µm filter. Kjøttbenmel inneholder noe fett, sannsynligvis er dette årsaken til at ekstraktet blir blakket. Filtrering ser ut til å være gunstig mhp. fett, da dette blir igjen på filteret.

Ekstrakt av anaerobt stabilisert slam fra FREVAR til total P-analyse (glødet prøve) fikk en klar jernrød farge, antakelig pga. jerninnholdet (Figur 1). Alle slamtypene var felt med jernklorid, men kun dette slammet fikk denne klare fargen.



Figur 1 Ekstrakt for måling av total P og uorganisk P sto i ro på benken minst to dager for å sedimentere finpartikler. Bunnfall i glødet prøve av FREVARslam ble jernrødt. Til høyre er ekstrakt av samme slam som ikke er glødet.

4.3.2 Resultater

Resultater er gitt i tabell 7. Total og organisk karbon er gitt i mg/kg tørr jord (med tørr jord menes her jord tørket ved 40 °C). Organisk P er regnet ut som differanse mellom total og uorganisk P og er her angitt i prosent av total P.

Kjøttbenmel er svært rik på fosfor (4,4%). 93% er uorganisk bundet, vi kan anta at dette først og fremst er Ca-fosfater fra benfraksjonen i slakteriavfallet. I slam varierer innholdet av total P fra 0,8 til 1,8 %. I stabile komposter ligger innholdet mellom 0,6 og 0,7 %, mens det er rundt halvparten i fersk kompost. Oppkonsentreringen gjennom kompostering skjer på grunn av tap av organisk materiale under prosessen. Generelt domineres alle de avfallsbaserte gjødselvarene av uorganiske P fraksjoner (82-93% uorganisk P).

Tabell 7. Ulike fraksjoner av P i prøvene.

	Total P	Uorganisk P	Organisk P	Vannløselig P	P-AL
GJØDSEL/JORDFORBEDRING	mg/kg	mg/kg	% av tot P	mg/kg	mg/kg
Kjøttbenmel	44371	41290	7	465	18237
BF Fersk kompost (kalket)	3266	2712	17	130	1662
BF Fersk kompost	3020	2465	18	799	1521
BF Moden kompost (kalket)	6224	5238	16	166	3073
BF Moden kompost	6779	5916	13	273	3627
Agder biokompost (kalket)	6039	5300	12	45	2373
Slam VEAS	18180	15900	13	37	569
Slam Frevar	16516	15283	7	1	198
Slam TAU	7950	6163	22	1	154
Kompost av biodoavfall	6471	5485	15	1759	4383
JORD					
Sandig silt	1374	1189	13	23	383
Sandig silt med 20 t RA2	1769	1405	21	7	403
Lettleire	666	703	0	3	62
Lettleire med 20 t RA2	1029	949	8	4	107
Lettleire før VEAS	764	647	15	8	55
Lettleire med 2 t VEAS	1374	869	37	5	182
Lettleire før Frevar	740	690	7	6	62
Lettleire med 2 t Frevar	1005	752	25	5	90

Jord tilført slam inneholder mer P enn jord uten slam, dessuten er andel organisk P gjennomgående høyere i jord tilført slam. Dersom man setter innholdet i jord uten slamtilførsel til 1 får man følgende relative konsentrasjon av total P i de øvrige prøvematerialene:

	Relativt P-innhold (tot P)
Kjøttbenmel	50
Avløpsslam	16
Kompost av matavfall	7
Landbruksjord (tilført slam)	1,5
Landbruksjord (uten tilført slam)	1

4.4 Vannløselig P

4.4.1 Metode (internmetode IPM, UMB)

1,5 g prøvemateriale (tørket 40 °C, siktet 2 mm) veies opp og overføres til sentrifugerør, deretter tilsettes 30 ml destillert vann. (Alternativt benyttes 3 g jord og 60 ml destillert vann.) Ristes 20-22 timer i ristemaskin som roterer 360° vertikalt. Prøvene sentrifugeres (3000 rpm, 10 min) og filtreres

deretter gjennom 0,45 μm filter for å fjerne partikulært bundet P. Før analyse fortynnes ekstraktet 10 ganger med destillert vann og ytterligere ved behov. Fosforkonsentrasjon bestemmes spektrofotometrisk.

Observasjoner

Gjødsel og jordforbedringsmidlene var vanskelige å få gjennom 0,45 μm filter, de ble derfor først filtrert gjennom vanlig blåttbåndfilter (125 μm).

4.4.2 Resultater

Vannløselig P finnes i tabell 7. Konsentrasjonen er generelt lav i jord og avløpslam, mens den varierer mye i andre GJP. Høyest konsentrasjoner finnes i fersk, ukalket kompost og i kompostert biodoavfall. Her utgjør vannløselig P hhv. 26 og 27% av total P, i de andre prøvematerialene utgjør den mindre enn 4%. Ikke-kalket kompost har mer vannløselig fosfor enn kalket kompost, sannsynligvis fordi kalsiumet fra kalk binder fosfater. Høyt innhold av vannløselig P i fersk kompost kan og skyldes høyt innhold av organiske syrer i komposten, disse vil konkurrere med fosfater om tilgjengelige binding. Jordprøven med sandig silt har vesentlig høyere innhold av vannløselig P enn øvrige jordprøver. Det er vanskelig å gi en god forklaring på dette.

4.5 Lett tilgjengelig fosfor/labilt P

I Norge brukes ekstraksjon med ammoniumlaktat og eddiksyre som standardmetode på jord. I Norge omtales dette også som lettoppløselig fosfor.

4.5.1 Metoder (Egner et al., 1960)

4,0 g jord og 80 ml AL-løsning (0,1 M ammoniumlaktat, 0,4 M eddiksyre, pH = 3,75) løsning ristes i 100 ml glassflaske (75 rpm) i 1,5 time. Ekstraktet filtreres gjennom blåttbåndfilter (blåttbåndfilteret er først vasket 2 ganger med 10 ganger fortynnet AL-løsning). Pga. lav pH må prøvene må fortynnes 10 ganger med destillert vann før måling.

4.5.2 Resultater

Resultat av AL-ekstraksjon finnes i tabell 7. Kjøttbenmel har svært mye høyere konsentrasjon av lett tilgjengelig P enn andre GJP. Lett tilgjengelig fraksjon P (% av total P) er derimot høyeste i biodokompost (tabell 8).

Tabell 8. Lett tilgjengelig fosfor i % av total fosfor i ulike GJP.

	Lett tilgjengelig fraksjon (% av total P)
Biodokompost	68
Matavfallskompost	39-51
Kjøttbenmel	41
Slam	1,2- 3,1

Jord tilsatt slam har gjennomgående høyere innhold av lett tilgjengelig P enn tilsvarende referansejord (tabell 9). Økningen er minst i sandig silt tilsatt slam 12 år tidligere (5 %), i denne jorda er også P-AL innholdet i jorda i utgangspunktet svært høyt. Tabellen viser også at lettleirene har hatt en større økning i lett tilgjengelig P enn total P i jorda, altså har andel lett tilgjengelig fosfor i jorda økt. Det motsatte er tilfelle i sandig silt. Lettleire tilsatt VEAS-slam et halvt år tidligere har den kraftigste økningen i P-AL tall (331 %) og en svært mye større økning i P-AL enn i total P.

Tabell 9. Prosentvis økning av total P og P-AL i jord etter innblanding av slam.

	Økning etter slaminnblanding	
	Tot – P (%)	P-AL (%)
Sandig silt f/e 20 t RA2 slam	28	5
Lettleire f/e med 20 t RA2slam	54	72
Lettleire f/e 2 t VEAS slam	79	331
Lettleire f/e 2 t FREVAR slam	35	45

4.6 Fosforfraksjonering

Denne metoden er en forenklet og delvis revidert utgave av Hedley et al. (1982). Prinsippet er at man stegvis fraksjonerer ut ulike fraksjoner av fosforet. Hedley-metoden er utviklet med tanke på P fraksjoner i et dynamisk jord-plante system (Pierzynski et al, 2005):

lonebytter: løst bundet fosfor

NaHCO₃: lett tilgjengelig Al-P og Fe-P og lett tilgjengelig organisk bundet P

NaOH: kjemisorbert Fe- og Al-bundet P, samt ekstraherbart organisk-P.

HCl: Ca-bundet P

H₂SO₄: relativt uløselig uorganisk P og stabile organiske P-former

4.6.1 Metode

3,00 g prøvemateriale (tørket 40 °C, siktet 2 mm) ble veid inn i 250 ml sentrifugeflasker.

Trinn 1 Fosfor ekstrahert med ionebytter

Ionebytter ble tørket (40 °C), deretter siktet gjennom 0,42 mm sikt. Ca. 2,8 g av ionebyttermasse (Dowex 1-X8 anion exchange resin, partikkelstørrelse 0,30-0,85 mm) ble lagt inn i en nylonpose som ble lukket med en binders. Vi observerte at små partikler av ionebytteren gikk gjennom posen og ut i vannfasen. Dersom disse partiklene ikke ble fjernet ville de lekke ut i væskefasen under ekstraksjon og underestimere fosfor bundet til ionebytter. Alle posene ble derfor ristet i destillert vann over natt, deretter tørket på nytt. Vekttapet per pose var rundt 3 % i alle posene.

Til sentrifugeflaske med prøvemateriale ble det tilsatt en pose med tørket ionebytter og 180 ml destillert vann. Dette ble ristet (360° vertikal rotasjon) i 16 timer. Ionebytterposen ble tatt opp (minst mulig prøvemateriale skal følge med) og deretter skylt i 3 X 20 ml destillert vann. Skyllevannet ble overført til sentrifugerørene.

Sentrifugerørene (med prøvemateriale + ekstrakt) ble sentrifugert 20 min med 3873 rpm (20 °C). Væsken ble dekantert, filtrert (0,45 µm) og deretter kontrollert for innhold av fosfor. Dersom ionebytteren hadde tiltrukket seg alt fosforet i væsket skulle konsentrasjon av fosfor i denne væsken være null. Standardløsning ved fosformåling var 1 ppm PO_4^{3-} i destillert vann.

Poser med ionebyttemasse ble overført til nye 250 ml sentrifugeflasker. Det ble tilsatt 75 ml 1,0 M HCl. Dette ble ristet opp 6 ganger i løpet av en time. Deretter ble det tilsatt 75 ml destillert vann og ristet på nytt. Ekstraktet ble deretter filtrert (0,45 µm). Fosforinnholdet ble målt i minst 10 ganger fortynnede prøver, da ekstraktet i seg selv hadde for høy syrekonsentrasjon til å få fargeutvikling med molybdat. Standardløsning ved fosformåling var 1 ppm PO_4^{3-} i 0,5 M HCl, denne ble også fortynnet 10 ganger før analyse.

Trinn 2 Fosfor ekstrahert med 0,5 M NaHCO₃

Sentrifugerør med prøvemateriale ble tilsatt 180 ml 0,5 M NaHCO_3 (pH 8,2). Dette ble ristet (360° vertikal rotasjon) i 16 timer, deretter sentrifugert 20 min med 3873 rpm (20 °C). Væsken ble så dekantert av, rundt halvparten av væskevolumet ble deretter surgjort til pH 7 (1,0 M HCl) og filtrert (0,22 µm).

Uorganisk P: Innholdet av uorganisk P ble målt i filtratet. (For å undersøke effekten av pH-justering/filtrering ble det også målt uorganisk P direkte i det dekanterte ekstraktet). Standard ved fosformåling var 1 ppm PO_4^{3-} i 0,5 M NaHCO_3 (pH justert til 7), denne ble også fortynnet 10 ganger før måling da uforynnet løsning ikke gav fargereaksjon med molybdat.

Total P: 0,1 g kaliumperoksydisulfat ble veid inn i 50 ml flasker og deretter tilsatt 10 ml pH-justert og filtrert prøveløsning. Dette sto ca. 1 time for å løse opp saltet og ble ristet av og til. Flaskene ble veid, deretter autoklavert i 30 minutter ved 120 °C. Avkjølte flasker ble veid på nytt og det ble tilsatt vann slik at vekt var den samme som før autoklavering. I slam- og kompostprøvene var det kommet utfelt et brunfarget bunnfall i løpet av autoklaveringsprosessen, dette kunne være jernfosfater. I disse prøvene ble derfor pH justert (1,0 M HCl) ned til ca. 2-2,5 for å løse opp eventuelle jernfosfater. Alle prøvene ble deretter filtrert (0,22 µm) og fortynnet minst ti ganger før måling av fosforinnhold. Som standard ved fosformåling var autoklavert 1 ppm PO_4^{3-} i 0,5 M NaHCO_3 (pH justert til 7), denne ble også fortynnet 10 ganger før måling da uforynnet løsning ikke gav fargereaksjon med molybdat.

Trinn 3 Fosfor ekstrahert med 0,1 M NaOH

Sentrifugerør med prøvemateriale ble tilsatt 180 ml 0,1 M NaOH. Dette ble ristet (360° vertikal rotasjon) i 16 timer, deretter sentrifugert 20 min med 3873 rpm (20 °C). Væsken ble så dekantert av, rundt halvparten av væskevolumet ble deretter surgjort til pH 7 (1,0 M HCl), deretter sentrifugert igjen (20 min, 3873 rpm, 20 °C) og filtrert (0,22 µm).

Uorganisk P: Innholdet av uorganisk P ble målt i filtratet. Alle prøver ble fortynnet ble fortynnet minst ti ganger før måling. (For å undersøke effekten av pH-justering/filtrering ble det også målt uorganisk P direkte i det dekanterte ekstraktet). Standard ved fosformåling var 1 ppm PO_4^{3-} i 0,1 M NaOH (ikke pH-

justert), denne ble også fortynnet 10 ganger før måling da ufortynnet løsning ikke gav fargereaksjon med molybdat.

Total P: samme metode som for ekstraksjon med 0,1 M NaHCO_3 . I slam og kompostprøver kom det frem utfellinger etter autoklaving. Form og utseende på disse utfellingene antydte at dette var utfelling av humusforbindelse, ikke uorganiske fosfater. pH ble derfor ikke justert ytterligere ned, slik det ble gjort i ekstaksjon med NaHCO_3 . (For slam og kompostprøvene ble det også målt total P i prøver som ikke var pH-justert og filtrert.) Standard ved fosformåling var autoklavert 1 ppm PO_4^{3-} i 0,1 M NaOH (ikke pH-justert), denne ble også fortynnet 10 ganger før måling da ufortynnet løsning ikke gav fargereaksjon med molybdat.

Trinn 4 Fosfor ekstrahert med 1,0 M HCl

Sentrifugerør med prøvemateriale ble tilsatt 180 ml 1,0 M HCl. Dette ble ristet (360° vertikal rotasjon) i 16 timer, deretter sentrifugert 20 min med 3873 rpm (20°C). Væsken ble så dekantert av, deretter filtrert ($0,45\ \mu\text{m}$). Alle prøvene ble fortynnet minst ti ganger for fosformåling. Standard ved fosformåling var 1 ppm PO_4^{3-} i 1,0 M HCl, denne ble også fortynnet 10 ganger før måling da ufortynnet løsning ikke gav fargereaksjon med molybdat.

Trinn 5 Restfosfor oppløst i 6 M H_2SO_4

Sentrifugeflasker med prøvemateriale ble tørket ved 70°C . Tørr prøve ble knust i morter og 1,00 g prøvemateriale glødet 1 time ved 550°C . 5 ml 6 M H_2SO_4 ble tilsatt og det ble kontrollert at alt prøvematerialet var fuktet opp. Flaskene sto i vannbad ved 70°C i 10 minutter. Deretter ble det tilsatt 5 ml 6 M H_2SO_4 en gang til. La flaskene sto og kjølnet 1 time. Materialet fortynnes til 250 ml i erlenmeyerkolbe. Kolbene står deretter i ro i minst 2 døgn før analyse, slik at partikler sedimenterer. Før analyse fortynnes ekstraktet 10X med destillert vann for å redusere syrekonsentrasjon. Prøver med høyt P-innhold fortynnes ytterligere (med destvann) til fosforkonsentrasjon i ekstraktet ligger mellom 0 og 1 ppm.

4.6.2 Resultater

4.6.2.1 Fosforfraksjoner

Biodokompost og VEAS-slam hadde høyest innhold av de lett tilgjengelige P fraksjonene (ionebytter-P + NaHCO_3 -P) (figur 2). Ut fra de få prøvene for GJP er det ikke noen klar sammenheng mellom vannløselig P og ionebytter-P (Hedley) for GJP. Det er heller ingen tydelig sammenheng mellom P-AL og de lett tilgjengelige fraksjonene (ionebytter-P + NaHCO_3 -P) i Hedley. Derimot er det en god positiv korrelasjon mellom P-AL og ionebytter-P (Hedley). For jordprøvene finner man en positiv korrelasjon mellom P-AL og ionebytter-P (Hedley), samt mellom P-AL og de lett tilgjengelige fraksjonene (ionebytter-P + NaHCO_3 -P) i Hedley. Dette tallmateriale er likevel alt for lite til å påvise signifikante sammenhenger. For jord tilført VEAS-slam er det en liten økning i de lett tilgjengelige P-fraksjonene sammenliknet med jorda før slamtilførsel. Tilsvarende endring finner vi ikke på jord tilført FREVAR-slam.

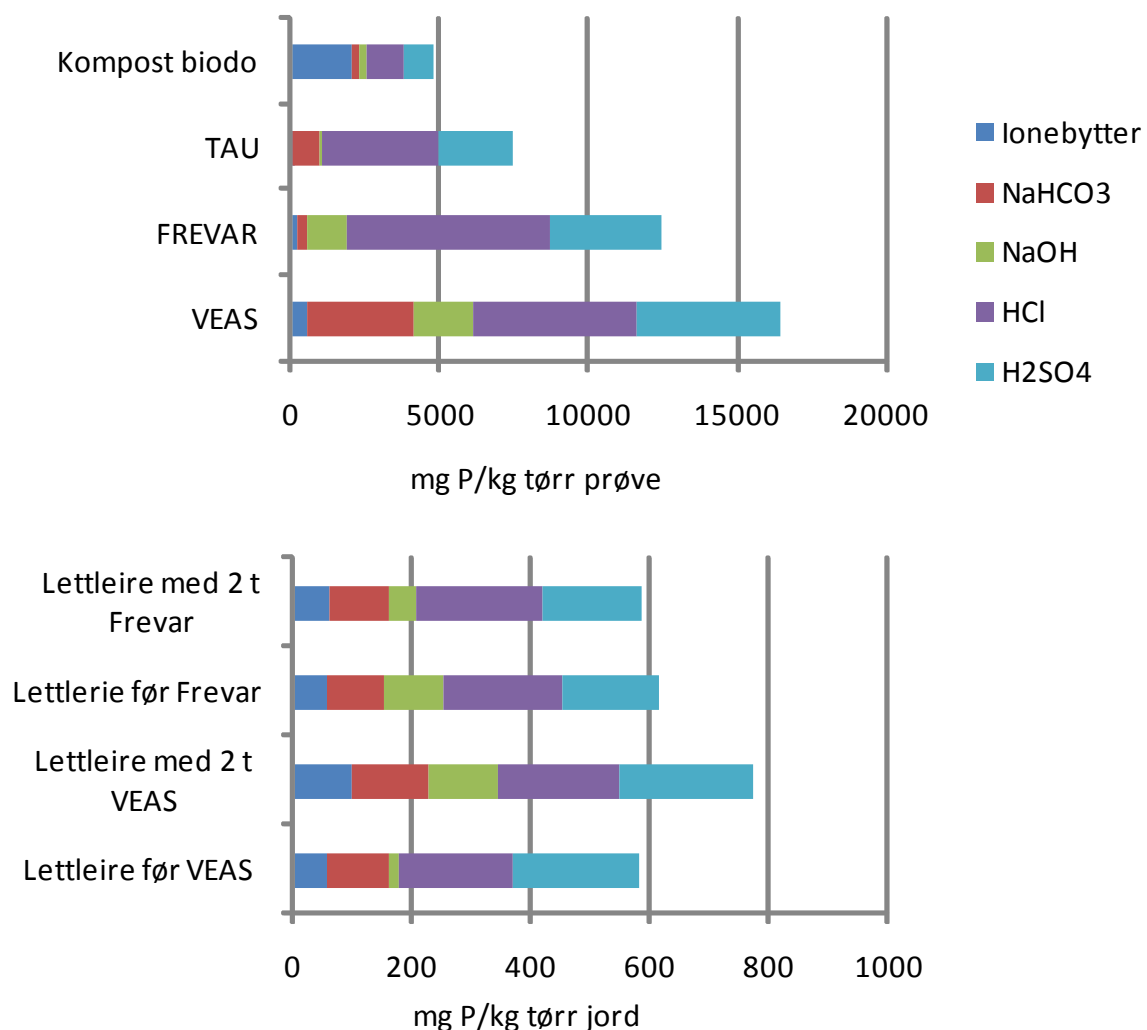
Trass i at FREVAR-slammet ikke er tilført kalk har dette slammet veldig mye Ca-bundet P (H-Cl ekstrahert). Liknende funn av Ca-bundet P i ikke-kalket slam er også nevnt av Frossard et al. (1996).

Gjenfinningsrate (tabell 10) varierer mellom 56 og 94 %. Grovt sett ligger gjenfinningsraten høyest i GJP og lavest i jord tilsatt slam. En forklaring på manglende gjenfinning er at noe materiale mistes i hvert trinn. Tapet skjer på to måter:

1. Dekantering etter sentrifugering av prøvene: noe nedsentrifugert prøvemateriale følger ekstraktet ved dekantering. Ut fra visuell bedømming var dette tapet større for GJP enn for jord.
2. Organisk materiale som følger ekstraktet fordi det ikke bunnfeller ved sentrifugering. Dette vil særlig være løst organisk materiale som ikke faller ned ved sentrifugering.

Tabell 10. Gjennfinningsrate for de ulike prøvematerialene (sum av alle fraksjoner i Hedley-fraksjoneringen i % av total-P oppslutning (kap. 4.3).

	Sum av alle fraksjoner i prosent av tot-P oppslutning
VEAS	90
FREVAR	75
TAU	94
Kompost biodo	73
Jord VEAS vår07	76
Jord VEAS høst07	56
Jord Frevar vår07	83
Jord Frevar høst07	58



Figur 2. Fosforfraksjoner i jord og GJP (mg/kg tørr jord). Fraksjoner er angitt med ekstraksjonsmetode. Antatt P form i de ulike fraksjonene er beskrevet øverst i kapittel 5.6.

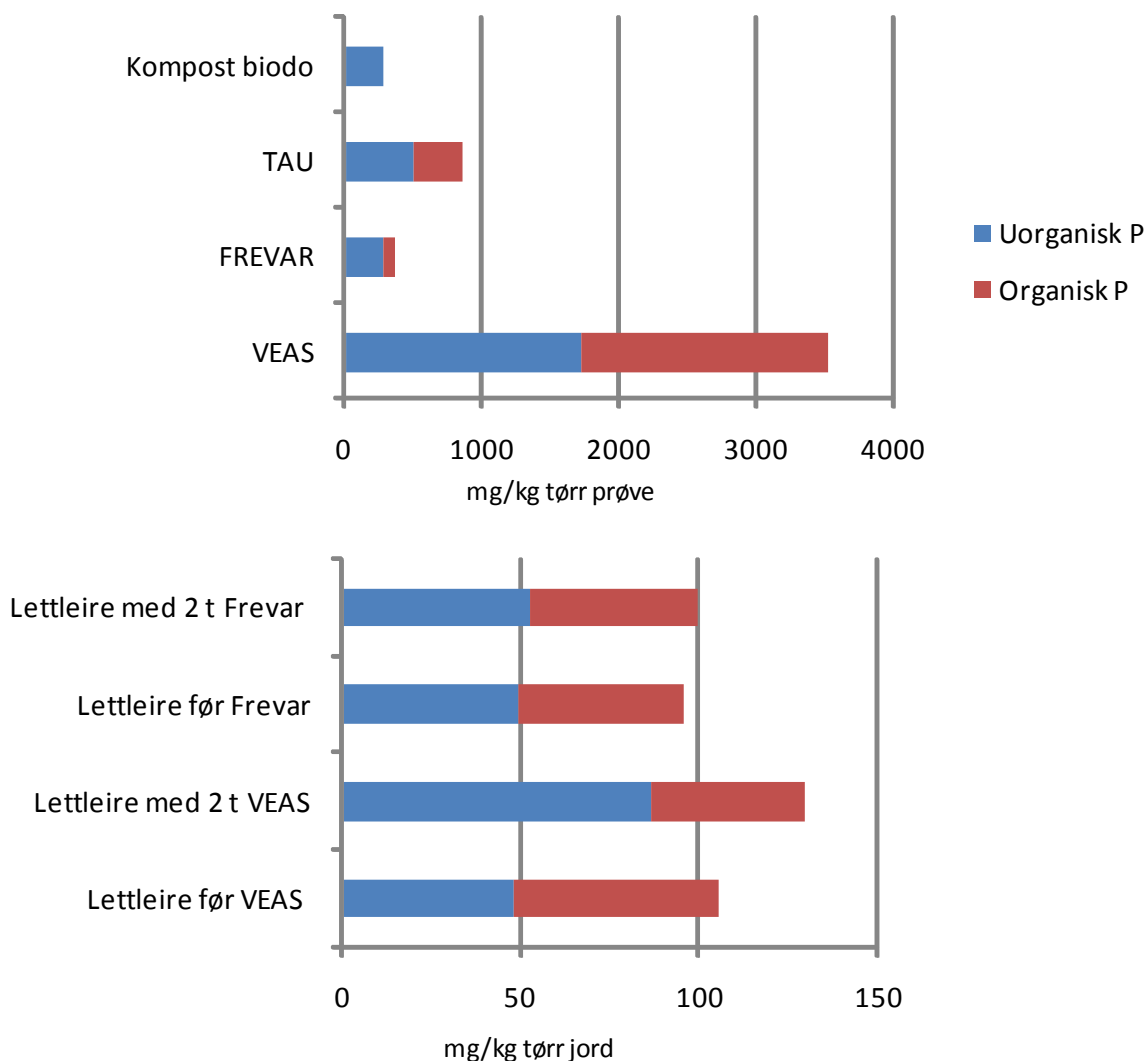
Disse tapene kan påvirke resultatene både ved at det er bundet fosfor til materialet i ekstraksjonsvæsken som skulle vært løst ut i et senere trinn og ved at mengden P i ekstraktet korrigeres for en for stor mengde prøvemateriale. Begge disse faktorene vil være med på å underestimere de ulike fraksjonene og feilen vil øke for hvert ekstraksjonstrinn. Det er likevel sannsynlig at noen trinn bidrar mer til denne typen feil enn andre. Ved ekstraksjon med 0,1 M NaOH fulgte mye materiale ekstraktet og dette kan ha gitt betydelige feilkilder til etterfølgende trinn.

Det er sannsynligvis vanskelig å unngå denne feilkilden fullstendig. Tap av prøvemateriale mellom ekstraksjonstrinn vil man kunne korrigeres for ved å tørke prøven mellom hvert ekstraksjonstrinn (40 °C), slik at ekstrahert P i hvert ekstraksjonstrinn korrigeres for for riktig mengde gjenværende prøvemateriale.

4.6.2.2 Lett tilgjengelig Fe-P, Al-P og organisk bundet P (0,5 M NaHCO₃)

Fordeling mellom uorganisk og organisk P adsorbent på partikler (ekstrahert med 0,5 M NaHCO₃) er gitt i figur 3. For GJP varierer organisk P mellom 0 og 51 %, i jord mellom 33 og 55 %. VEAS-slam skiller seg

ut fra de andre GJP med høye innhold av lett tilgjengelig P. Både TAU og VEAS har et prosentvis høyt innhold av organisk bundet P i denne fraksjonen.

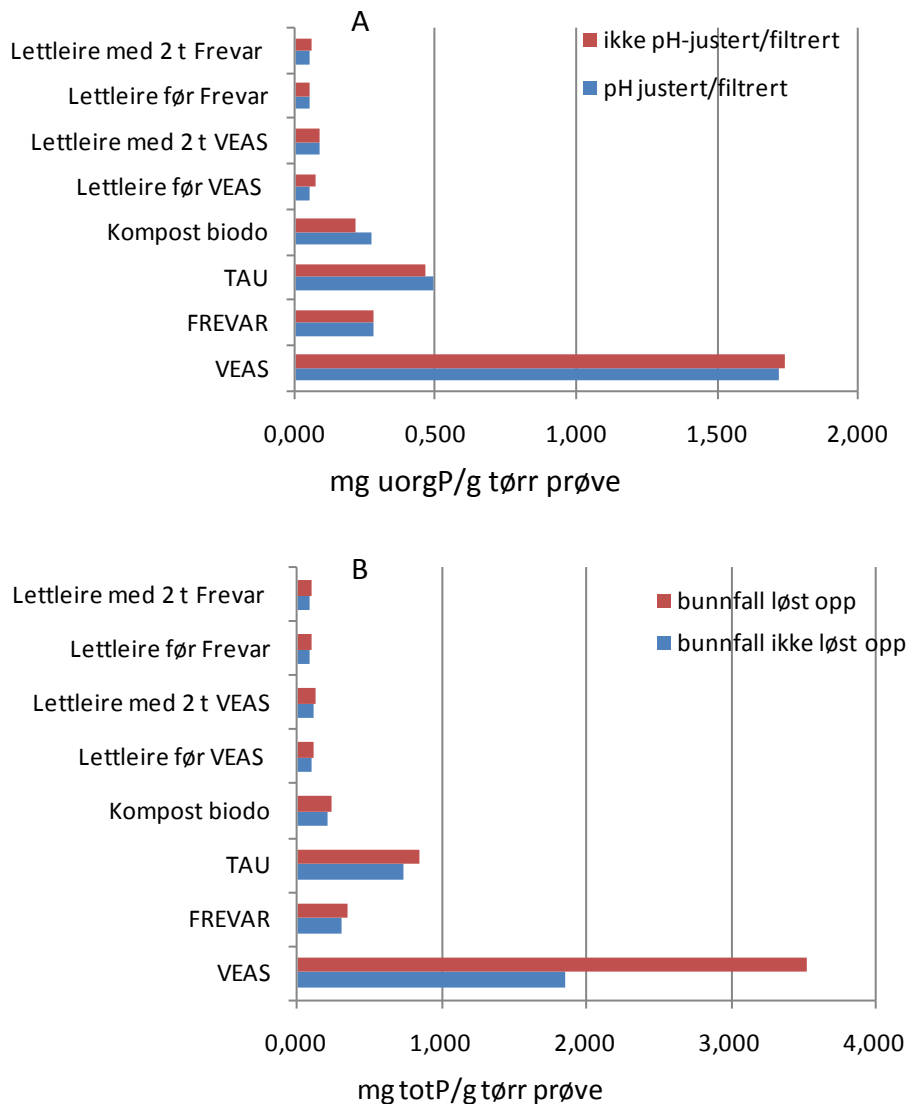


Figur3. Uorganisk og organisk fosfor ekstrahert med NaHCO_3 .

På dette trinnet ble det gjort noen kontroller for å teste hvordan ulike metodesteg påvirker resultatet:

1. Etter sentrifugering lå pH i ekstraktene lå mellom 8,1 og 8,6 og ble justert ned til ca. 7 for å sikre fargeutvikling med molybdatreagens. Derfor ble målt både i prøver som ble pH-justert og deretter filtrert, samt direkte i ekstraktet etter sentrifugering. Det er svært lite forskjell i analyseresultatene, noe som tyder på at pH-justering ikke er nødvendig for fargeutvikling med molybdatreagens så lenge ekstraktene fortynnes 10 ganger før måling (figur 4A).
2. Etter autoklaving oppsto det et bunnfall i ekstraktet. I disse prøvene ble derfor pH justert (1,0 M HCl) ned til ca. 2-2,5 for å løse opp eventuelle jernfosfater. Figur 4 B viser målt P med og uten oppløsning av bunnfallet. Total P øker i alle prøvene etter oppløsning av bunnfallet, særlig stor forskjell er de i VEAS-slammet. Dette bunnfallet hører til i den NaHCO_3 -ekstraherte P-fraksjonen, bunnfallet bør derfor oppløses.

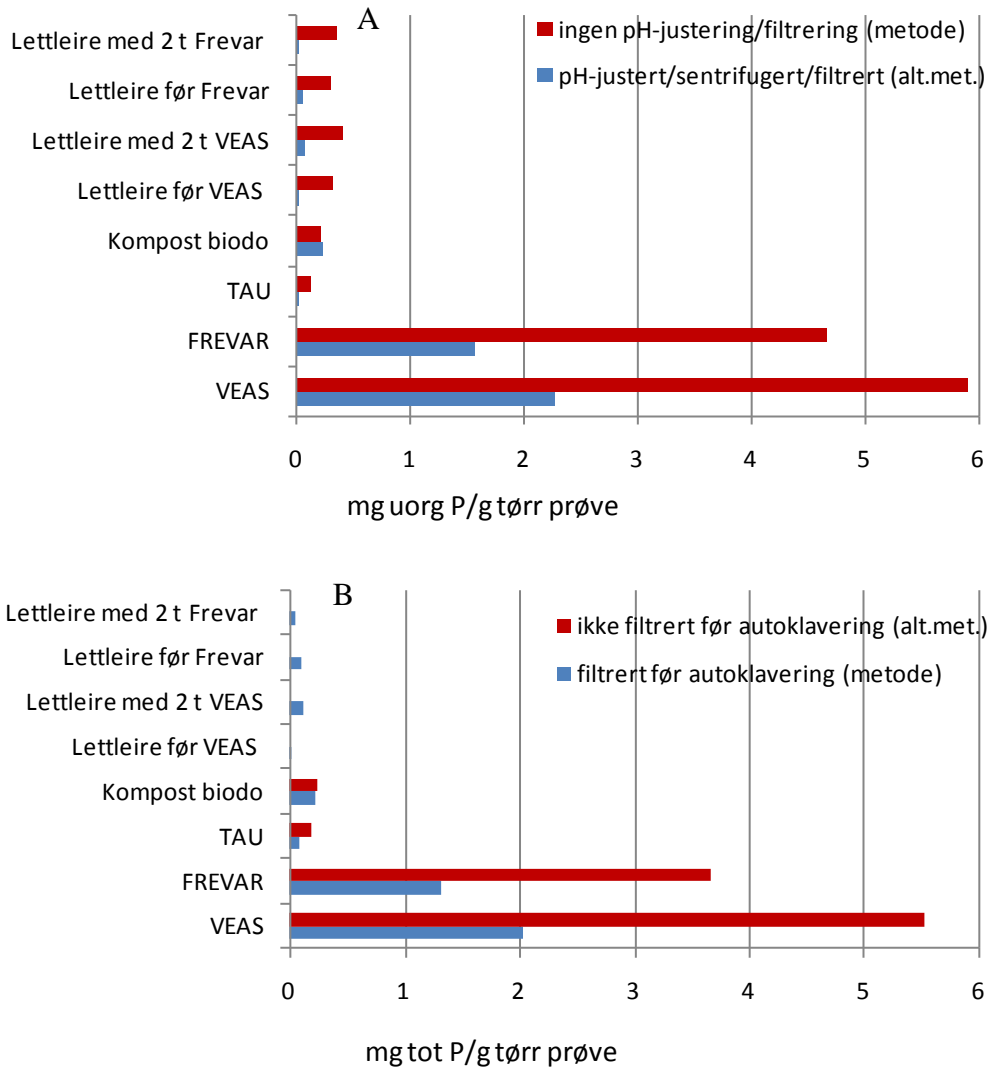
En feilkilde som er beskrevet i litteraturen, er muligheten for å at frie Ca^{2+} -ioner feller ut fosfater i de to første ekstraksjonstrinnene (Perrott, 1992; Frossard et al., 1994). Dette kan gi et underestimat på de lettest tilgjengelige fraksjonene og overestimere Ca-bundet P (HCl-ekstraksjon). Løsninger for å omgå dette har bl.a. gått på bruk av kompleksbinder.



Figur 4. Variasjoner i ekstraksjonstrinn med 0,5 M NaHCO₃. A. Uorganisk P (mg/g tørr prøve) i prøver som er pH-justert og filtrert (som i metodebeskrivelsen) og i prøver som ikke er pH-justert og filtrert. B. Etter autoklaving oppsto det et bunnfall i ekstraktet. Figuren viser total P (mg/g tørr prøve) i prøver hvor bunnfallet er løst opp og i prøver hvor bunnfallet ikke er løst opp.

4.6.2.3 Fe-P og Al-P , samt organisk P (0,1 M NaOH)

I denne fraksjonen ble det målt både uorganisk P og organisk P. pH før justering lå mellom 11,1 og 12,7 i ekstraktene, denne ble justert til mellom 6 og 7. I alle prøvene har dette hatt en stor innvirkning på målt innhold av uorganisk P. I jordprøvene er målt P 6 til 56 ganger høyere dersom ekstraktet ikke pH-justeres og filtreres (fig. 5A). For GJP er målt verdi 0,9 til 4,5 ganger høyere uten pH-justering og filtrering. Spørsmålet er om dette er P bundet på partikkeloverflaten på Fe og Al som ble ekstrahert ved høy pH men som feller ut igjen idet pH endres til det svakt sure område. I tilfelle er dette P som hører til den fraksjonen som studeres.



Figur 5. Variasjoner i ekstraksjonstrinn med 0,1 M NaOH. A. Uorganisk P (mg/g tørr prøve) i prøver som er pH-justert og filtrert (som i metodebeskrivelsen) og i prøver som ikke er pH-justert og filtrert. B. Total P (mg/g tørr prøve) i prøver hvor ekstraktet er filtrert og ikke-filtrert før autoklaving.

I ekstrakt (0,1 M NaOH) hvor pH var justert til 7, ble total P målt både i prøver som var filtrert og ufiltrert før autoklaving (kun GJP). Ufiltrerte prøver kom ut med vesentlig høyere innhold av total P enn filtrerte prøver. Dersom resonnetet i forrige avsnitt er riktig kan forskjellen skyldes uorganisk P som felt ut under pH-justering og deretter filtrert bort før autoklaving.

Beregning av organisk bundet P i denne fraksjonen vil være avhengig av hvordan man tolker de metodiske variasjonene beskrevet over (tabell 11). I begge beregningsmetoder kommer de biologisk behandlede materialene ut med null eller lav andel organisk P, mens TAU slammet (som ikke er biologisk behandlet) har en høyere andel av organisk bundet P.

Tabell 11. Organisk P ekstrahert med 0,1 M NaOH beregnet på 2 forskjellige måter.

	Organisk P i % av total P i fraksjon	
	Metode	Alternativ metode
VEAS	0	0
FREVAR	0	0
TAU	67	36
Kompost bido	0	13
Lettleire før VEAS	68	
Lettleire m 2 t VEAS	39	
Lettleire før Frevar	47	
Lettleire m 2 t Frevar	52	

¹ Organisk P beregnet som total P målt i ekstrakt som filtrert før autoklav minus uorg. P målt i pH-justert/filtrert ekstrakt. ² Organisk P beregnet som total P målt i ekstrakt som ikke er filtrert før autoklaving minus uorganisk P målt i ekstrakt uten pH-justering/filtrering. ³ Negative %-tall er oppgitt som null.

4.6.2.4 Behov for metodiske tilpasninger for GJP

I de siste kapitlene er det beskrevet noen metodiske problemer som har kommet frem gjennom forsøkene eller fra tidligere litteratur. Ved senere bruk av metoden på GJP bør disse trinnene gås gjennom ekstra nøye (tabell 12):

Tabell 12. Problemer og mulige løsninger for GJP i Hedley-fraksjonering

Problem	Mulig løsning
Tap av masse ved dekantering gir feil i utregning av P-konsentrasjon (alle trinn)	Tørke og veie prøven mellom hvert ekstraksjonstrinn
Utfelling av fosfater ved pH-justering (NaHCO ₃ og NaOH-ekstraksjon)	Ifølge våre resultater er det ofte ikke behov for pH-justering av basiske prøver
Tap av utfelte fosfater i pH-justert prøve kan underestimere total-P i prøven (NaHCO ₃ og NaOH-ekstraksjon)	Filtrer prøver før evt. pH-justering
For liten mengde ionebytter gir utilstrekkelig kapasitet til å binde løst bundet P (Dowex-anionbytter)	Bruk mer ionebytter der en forventer høyt innhold av løst bundet P
Utfelling av Ca-fosfater ved ekstraksjon med ionebytter og NaHCO ₃ .	Mulig å bruke en kompleksbinder

4.7 Adsorbsjonsisotermer

Sorpsjon beskriver overføring av P fra løsning til fast fase (Pierzynski et al., 2005) Både felling og kjemisorpsjon er involvert i sorbsjonsprosesser. Ved å ekstrahere prøvematerialer med løsninger med stadig økende fosfat-konsentrasjon vil man til slutt finne et likevektsnivå hvor prøvematerialet ikke lenger binder mer fosfor fra ekstraksjonsvæsken, man har da oppnådd et adsorbsjonsmaksimum. Det finnes flere matematiske måter å beskrive dette på, Langmuir and Freundlich likevektene er de mest brukte adsorptionsisotermene.

Ekstraksjonsforholdene vil ikke representere verken pH eller ionestyrke i den prøven man ekstraherer fra. Det gjør det vanskelig å tolke hva disse kurvene representerer med hensyn til et naturlig miljø som jord. Likevekten må derfor anses som empirisk -ikke fysisk (Pierzynski et al., 2005). Adsorbsjonsisotermene vil likevel kunne være nyttige for å sammenlikne/rangere ulike materialer mhp. fosforbindingsevne.

4.7.1 Metode

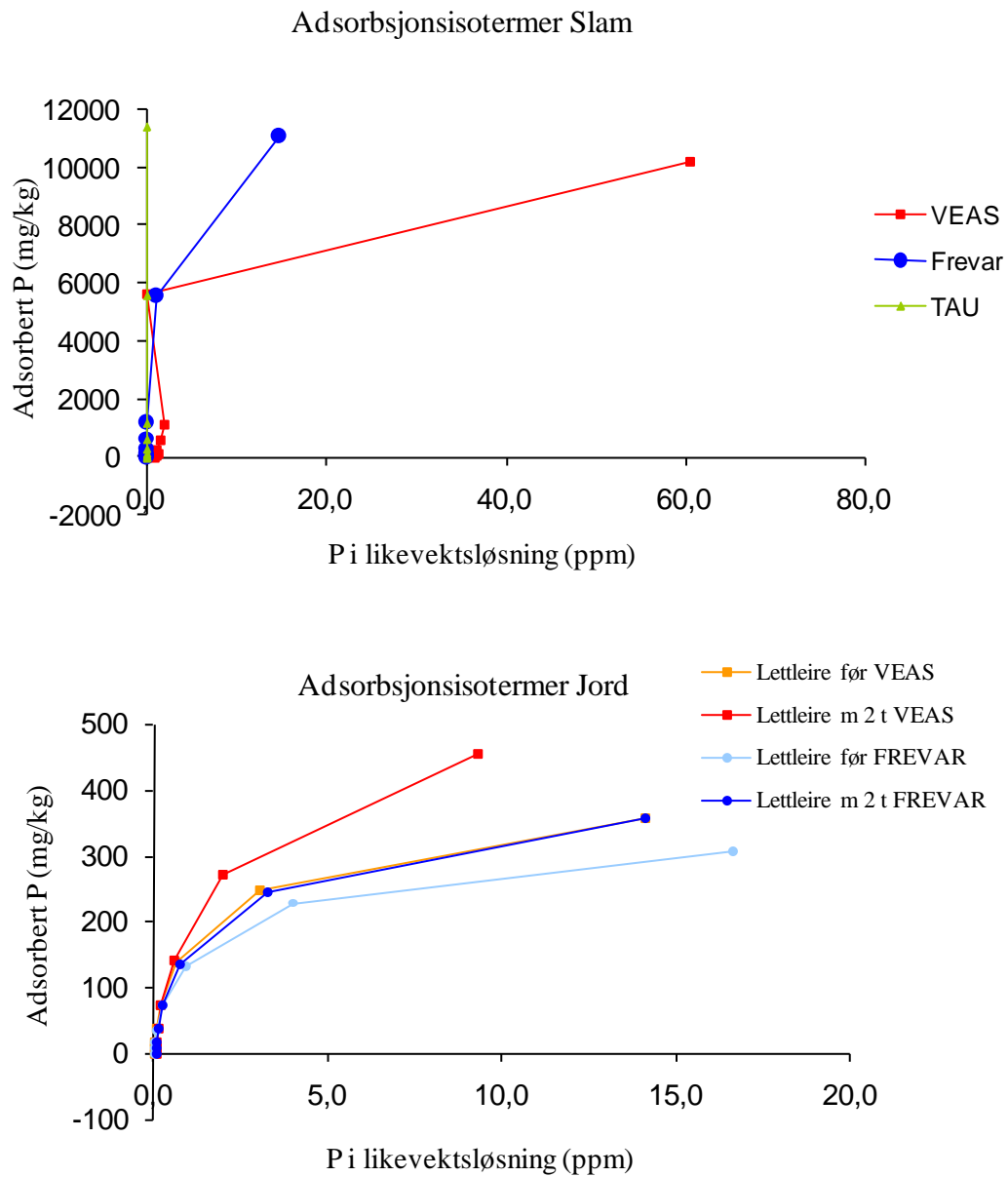
1,00 g prøvemateriale (tørket 40 C, siktet 2 mm) veid inn i 50 ml sentrifugerør. Disse ble tilsatt 20 ml 0,025 M CaCl₂ tilsatt fosfor (som KH₂PO₄) i økende konsentrasjon. Alle de sju utvalgte prøvematerialene ble ekstrahert (360 rotasjon i 22 timer) med denne svake saltløsningen tilsatt 0, 0,5, 1, 2, 4, 8, 16 og 32 ppm fosfor. De tre slammene ble i tillegg ekstrahert med tilsvarende løsning med 60, 240 og 480 ppm fosfor. Prøvene ble deretter sentrifugert (3000 rpm, 10 min) og deretter filtrert gjennom 0,45 µm filter.

P i ble målt spektrofotometrisk i ekstraksjonsløsninger og i ekstraktene. Adsorbert P er beregnet som differansen mellom P målt i ekstraksjonsløsningene og P målt i ekstraktene etter ekstraksjon og filtrering:

$$\text{Adsorbert P} = (\text{ppm P målt i ekstraksjonsløsning} - \text{ppm i ekstrakt}) \cdot \text{ekstraksjonsvolum (ml)} / \text{vekt av prøvemateriale (g)}$$

4.7.2 Resultater

Jordprøvene "letteleire før VEAS" og "letteleire før FREVAR" er fra samme forsøksfelt før tilførsel av slam (figur 6). Forskjellen mellom dem viser at man må forvente en viss variasjon i P-bindingsevne selv over små avstander på denne jorda. P-bindingsevnen i jorda øker etter tilsetning av begge typer slam (letteleire m 2 t VEAS og lettleire med 2 t FREVAR). Tilsynelatende øker VEAS-slammet P-bindingsevnen mer enn FREVAR-slammet. Dette er noe overraskende ettersom FREVAR-slammet alene ser ut til å kunne binde mer P enn VEAS-slammet (fig. B). Adsorbsjonsisotermen for VEAS-slammet ser ut til å effektivt binde P opp til et visst nivå for så å flate ganske brått ut. Dette kan være tegn på at man opp til dette nivået har en situasjon hvor fosforet felles effektivt ut, deretter overskrides fellingskapasiteten og man går over til en situasjon hvor adsorpsjonsprosesser binder noe av det overskytende fosforet. TAU-slammet ser ut til å ha svært stor evne til å binde fosforet, det er minimalt innhold av P i likevektsløsningen selv ved bruk av ekstraksjonsløsning med 480 ppm P. Sannsynligvis skjer det en utfelling av fosforet som Ca-P ettersom det er et stort Ca-overskudd i materialet.



Figur 6. Adsorbsjonsisotemer for (A) lettleire før (vår 07) og etter (høst 07) tilsetning av FREVAR- og VEAS-slam. (B) 3 slamtyper.

5. Amorft og krystallinsk jern og aluminium i prøvematerialene

Frie jernoksider i et prøvemateriale vil være relevant for hvordan fosfor bindes. Det finnes en rekke selektive ekstraksjonsmetoder for å estimere ulike operasjonelle grupper av jern og aluminium i jord (Loeppert and Inskeep, 1996). Citrat-dithionit-metoden brukes for å ekstrahere totalt eller "fritt" jernoksid. "Aktive" eller "amorfe" jern- og aluminiumoksider ekstraheres med en sur ammonium oksalat løsning. Dette betegner ikke- eller lite-krystallinske og amorfe oksider og inkluderer de mest reaktive oksidene pga liten partikkelstørrelse og dermed stor overflate. I tillegg vil begge ekstraksjonene også inkludere små mengder vannløselig, utbyttbart og organisk bundet jern/aluminium.

5.1 Oxalat-løselig jern og aluminium (aktive/amorfe Fe- og Al-oksider)

5.1.1 Metode (modifisert van Reeuwijk, 1995)

Ekstraksjonsløsning: ammoniumoksalat 0,2 M i oksalat (pH 3)

81 g ammoniumoksalat $(\text{COONH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ og 54 g oksalsyre $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ løses i 4,5 l destillert vann og fortynnes til 5 l. Mål pH, dersom denne ikke er 3 justeres pH med ammoniumoksalat eller oksalsyre.

1,00 g jord (tørket 40 C, siktet 2 med mer) overføres til 100 ml glassflasker og tilsettes 50 ml ekstraksjonsløsning. Ristes horisontalt og mørkt i 4 timer. Prøvene filtreres deretter gjennom blåttbåndfilter og fortynnes 10 ganger med 1% HNO_3 . Jern og aluminiuminnhold i ekstraktene ble målt på ICP.

5.1.2 Resultat

Som ventet ligger innhold av aktive jern og aluminiumoksider høyest der hvor det er brukt denne typen fellingskemikalier i avløpsrensingen (tabell 13). Til sammenlikning ligger innholdet i kjøttbenmel og kompostert biodeavfall svært lavt. Fosformetningsgrad < 1 antyder at det fortsatt er jern- og aluminiumsoksider tilstede i disse materialene som kan adsorbere fosfor, dette ser ut til å være tilfelle i TAU og FREVAR-slammene. Dersom man ser bort fra kjøttbenmel, hvor jern- og aluminium er en lite relevant parameter, er det en positiv korrelasjon mellom vannløselig P (mg/kg ts i GJP) og fosformetningsgrad ($r^2=0,86$). Det er også en positiv, men ikke like god korrelasjon mellom P-AL (mg/kg ts i GJP) og fosformetningsgrad ($r^2=0,59$).

I jordprøvene er det en gjennomgående økning av aktive aluminiumsoksider etter tilførsel av slam, dette er også tilfelle på jord tilført slam 12 år tidligere. For aktive jernoksider er endring etter slamtilførsel sprikende. Jordprøvene viser heller ikke noen entydig økning av jordas fosformetningsgrad etter tilførsel av slam i jorda, noe som antyder at jorda har like stor evne til å binde fosfor etter slamtilførsel som før slamtilførsel. Årsaken til dette er at slammet, i tillegg til å inneholde P også tilfører jorda aktive jern- og aluminium oksider.

5.2 Dithionit-løselig jern og aluminium (totale/"frie" Fe- og Al-oksider)

5.2.1 Metode (modifisert van Reeuwijk, 1995)

Ekstraksjonsløsning 17% natrium citrat og 1,7% natrium dithionit

1,00 g jord (tørket 40 C, siktet 2 med mer) overføres til 100 ml glassflasker og tilsettes 60 ml ekstraksjonsløsning. Ristes 16 t. Prøvene filtreres deretter gjennom blåttbåndfilter og fortynnes 10 ganger med 1% HNO₃. Jern og aluminiuminnhold i ekstraktene ble målt på ICP.

5.2.2 Resultater

Dithionitløselig jern og aluminium følger det samme mønsteret som oksalatløselig Fe og Al (tabell 13). Ettersom dithionit ekstraherer totale oksider, mens oxalat ekstraherer de aktive oksidene bør forholdet mellom aktivt og totalt jern og aluminium (oks/dith) < 100 %. For disse prøvene er resultatet som oftest motsatt. En mulig forklaring på dette er at oksalat-resultatene er noe overestimert pga. høyt innhold av organisk materiale (Krogstad T, pers.med.). Metoden er utviklet for mineralske prøver. Oksalat-ekstraksjon, som skjer ved pH 3, vil kunne ekstrahere organisk Fe og Al i tillegg til det mineralske.

Tabell 13. Oxalat- og dithionit ekstrahert Al og Fe. Ox/dith angir oxalatløselig Al og Fe i prosent av dithionitløselig Al og Fe. Fosformetningsgrad beregnet som molar konsentrasjon av oxalat-ekstraherbart P som fraksjon av aktivt jern og aluminium.

	Amorfe/aktive oksider		Totale/frie oksider (dithionit)		oks/dith (%)		Fosformetningsgrad
	(oksalat)		mg/kg		mg/kg		Pox/(0,5(Alox + Feox))
	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	
GJØDSEL/JORDFORBEDRING							
Kjøttbenmel	5	220	15	272	33	81	559,88
BF Fersk kompost (kalket)	550	1750	447	1424	123	123	2,94
BF Fersk kompost	550	2150	569	1925	97	112	2,47
BF Moden kompost (kalket)	1400	2500	897	2311	156	108	2,27
BF Moden kompost	1450	2500	1103	2293	132	109	2,49
Agder biokompost (kalket)	800	2450	597	1787	134	137	2,07
Slam VEAS	11900	20050	9069	16959	131	118	1,03
Slam Frevar	14850	126000	14775	108180	101	116	0,24
Slam TAU	2800	27950	3253	34116	86	82	0,50
Kompost av biodoavfall	350	750	230	434	152	173	9,91
JORDPRØVER							
Sandig silt	2250	5500	1324	3014	170	182	0,44
Sandig silt med 20 t RA2slam	3900	5200	2407	2645	162	197	0,41
Lettleire	2050	7300	1247	4951	164	147	0,22
Lettleire med 20 t RA2slam	2750	5050	1540	4111	179	123	0,29
Lettleire før VEAS	2700	5750	1597	3834	169	150	0,30
Lettleire m 2 t VEAS	2750	5700	1763	4277	156	133	0,36
Lettleire før FREVAR	2400	5200	1478	3545	162	147	0,32
Lettleire m 2 t FREVAR	2500	5700	1573	3785	159	151	0,32

6.Referanser

- Bremmer JM, Mulvaney CS (1982) Nitrogen - total. Kap. 31, s. 595 - 624. I Page AL, MillerRH og Keeney DR (red.) *Methods of Soil Analysis Part 2 Agronomy 9, 2nd Ed.*, American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA. 1159 s.
- Cordell, D., Drangert, J-O. & White, S. 2009. The Story of Phosphorus: Global food security and food for thought, *Global Environmental Change Journal*, doi:10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009
- Egner H, Riehm H, Domingo WR (1960) Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für den Beurteilung des Nährstoffzustandes der Boden. *Kunigl. Lantbrukshogskolans annaler* 26:199-215
- Frossard E, Tekely P, Grimal JY (1994) Characterization of phosphate species in urban sewage sludges by high-resolution solid-state ³¹P NMR. *Europ J of Soil Science* 45:403-408
- Frossard E, Sinaj S, Zhang L-M, Morel JL (1996) The fate of sludge phosphorus in soil-plant systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60:1248-1253
- Hedley MJ, Stewart JWB, Chauhan BS (1982) Changes in inorganic and organic phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 24:904-910
- Krogstad T (1992) Metoder for jordanalyser. NLH-Institutt for jordfag. Rapport 6/92, s 10-11.
- Loeppert RH, Inskeep WP (1996) Iron. Kap. 23:639-664. I Bigham (red) *Methods of Soil Analysis Part 3 Chemical Methods*. American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Møberg JP, Petersen L (1982) Øvelsesvejledning i geologi og jordbundslære. Part 2. KVL, København, 136 s.
- Nelson DW, Sommers LE (1982) Total carbon, organic carbon and organic matter. Kap. 29: 539 - 579. I Page AL, MillerRH og Keeney DR (red.) *Methods of soil analysis Part 2 Agronomy 9, 2nd Ed.*, American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Perrott KW (1992) Effect of exchangeable calcium on fractionation of inorganic and organic soil phosphorus. *Comm. Soil Sci. Pl. Ana.* 23:827-840
- Pierzynski GM, McDowell RW, Sims JM (2005) Chemistry, cycling and potential movement of inorganic phosphorus in soils. I Sims JT, Sharpley AN (red.) *Phosphorus: Agriculture and the Environment*. *Agronomy* 46: 53-121. *Soil Sci. Soc. Am. Inc.*, Madison, Wisconsin, USA.
- vanReeuwijk (1995) *Procedures for soil analysis*. 5th ed. International Soil Reference and Information Centre and FAO.