

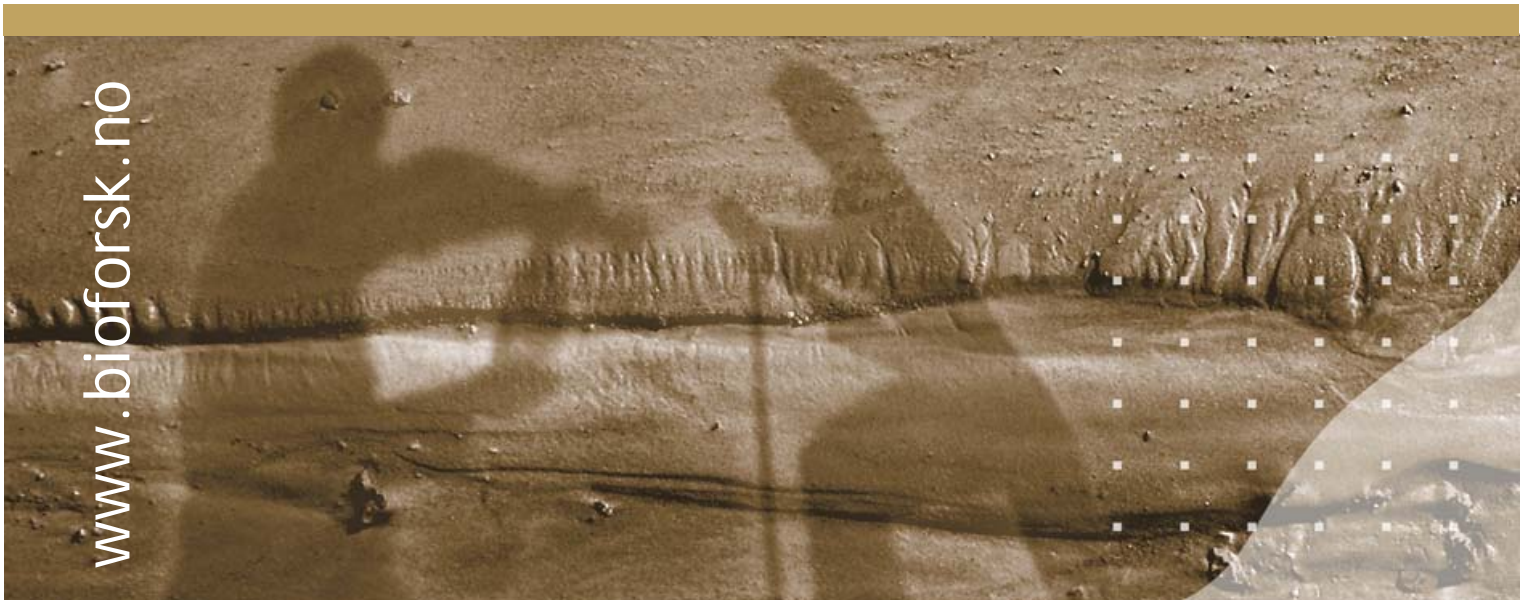
Bioforsk Rapport

Vol. 5 Nr. 62 2010

Fosfor i avløpsslam - fraksjonering og plantetilgjengelighet

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 avløpslam - fraksjonering og plantetilgjengelighet			
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.: 62/10	ISBN-nr.: 978-82-17-00638-1	Antall sider/Number of pages: 16	Antall vedlegg/Number of appendix: 0
Oppdragsgiver/Employer:		Kontaktperson/Contact person:	
		Anne Bøen	
Stikkord/Keywords: Slam, fosfor, jord Biosolids, sludge, phosphorus, meat- and bonemeal		Fagområde/Field of work: Avfallsbaserte gjødselvarer Waste-based fertilizers	

Sammendrag Avløp inneholder mye fosfor og mye av dette samles i avløpslam etter behandling i renseanlegg. Fosforets kjemi er i stor grad avhengig av behandlingsmetodene ved rensing av avløpsvann samt etterfølgende slambehandling. Avløpsbehandling har derfor mye å si for plantetilgjengelighet av fosforet i slammet som spres på jord. De generelle konklusjonen for hvordan fosforets plantetilgjengelighet påvirkes i renseanlegget kan sammenfattes slik: Avløpsrensing: Plantetilgjengelighet av fosfor i slam fra biologisk fosforfjerning er svært høy og rapporteres ofte til å være på linje med mineralgjødsel. Plantetilgjengelighet synker med økende innhold av jern og aluminium i slammet. Ca-baserte fellingskjemikalier reduserer plantetilgjengelighet mindre enn Fe- og Al-baserte fellingskjemikalier. Slambehandling: Kalk reduserer plantetilgjengelighet i et slam hvor det ikke er brukt Fe- og Al-baserte fellingskjemikalier og øker plantetilgjengeligheten i slam hvor det er brukt Fe og Al-baserte fellingskjemikalier. Effekt av biologiske stabiliseringsmetoder på fosforets plantetilgjengelighet er rapportert med noe sprikende resultater. Tørking og avvanning reduserer slammets innhold av plantetilgjengelig P.
--

Godkjent / Approved

Roald Sørheim

Prosjektleder / Project leader

Trond Knapp Haraldsen

Forord

Denne rapporten sammenfatter internasjonal litteratur om temaet fosforfraksjoner og plantetilgjengelighet av fosfor i slam. Rapporten er skrevet som del av et PhD-kurs ved Universitetet for Miljø- og Biovitenskap.

Innhold

1.	Fosfor - livgivende, problematisk og begrenset.....	7
1.1	Avløpslam - en viktig fosforkilde.....	7
2.	Fosforfraksjoner i slam og jord tilført slam	8
2.1	Total, organisk og uorganisk fosfor i slam.....	8
2.2	Uorganiske fosforfraksjoner - binding til Ca, Al og Fe	8
2.3	Organisk bundet P	10
3.	Plantetilgjengelig fosfor i slam og jord tilført slam.....	11
3.1	Løst bundet fosfor	11
3.2	Jordens reservoar av lett tilgjengelig fosfor.....	11
3.2.1	Behandlingsprosess og tilgjengelighet av slam-P	12
3.2.2	Fosforfraksjoner og plantetilgjengelig P	13
4.	Referanser	15

1. Fosfor - livgivende, problematisk og begrenset

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 Marocco), 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 (landbruk - næringsmiddelindustri - konsum av mat - avfallsbehandling).

1.1 Avløpsslam - en viktig fosforkilde

Norsk avløpsslam inneholder totalt ca. 2000 tonn fosfor, dette tilsvarer ca. 17 % av årlig fosfatforbruk i mineralgjødsel i Norge (Bøen og Grønlund, 2008). Sammen med slakteriavfall er slam den avfallsfraksjonen som samler opp mest fosfor fra produksjon og konsum av mat. Det meste av avløpsslammet som produseres i Norge går tilbake til landarealer, 66 % av slammet tilbakeføres til landbruksarealer og ca. 14 % til grøntarealer (Blytt, 2008). En mye benyttet praksis på landbruksarealer er en engangsdosering med 2 tonn tørrstoff/da en gang per 10 år. Avhengig av slamtype tilfører dette mellom 150 og 620 kg P/ha (Krogstad, 2004). Dette er store mengder i forhold til det man vanligvis tilfører jorda med lettløselig mineralgjødsel og kan bidra til opp mot en dobling av P-innholdet i jorda. Både med hensyn på ressursutnyttelsen av dette fosforet i matproduksjon og det potensielle miljøeffektene dette medfører mhp. tap av fosfor til vannsystemer, er det nødvendig med en god forståelse av fosforkjemi i slammet og effekter på fosforkjemien i den jorda hvor slammet er tilført.

2. Fosforfraksjoner i slam og jord tilført slam

Fosfor har en komplisert bindingskjemi som både er påvirket av pH og redoksforhold i materialet. Fosfat kan bindes ved utfelling, da vil fosfatmolekylet bindes til kationer i tredimensjonale, faste strukturer. Disse kan være amorfe eller krystallinske (Pierzynski et al., 2005). Adsorpsjon involverer binding av fosfat på overflater (dvs. todimensjonale prosesser) og omfatter både kjemisorpsjon og ionebyttereaksjoner. Kjemisorpsjon av fosfat betegner et ligandbytte mellom ortofosfat og hydroksidioner. Dette gir en spesifikk binding som regnes som ikke-reversibel i den forstand at adsorpsjon går mye raskere enn desorpsjon. Ionebytte er en løsere, mindre spesifikk binding.

2.1 Total, organisk og uorganisk fosfor i slam

I et utvalg av fem norske slam varierte innholdet av totalt P mellom 0,8 og 3,1 % av tørrstoff (ts, Krogstad et al., 2004). Ifølge Joikonen (1990a) vil P konsentrasjonen være høyest i råslam felt med aluminium salter, ettersom aluminium er mer effektiv for felling av P enn jern og kalsium. Både aluminium og jern gir vesentlig høyere P konsentrasjoner i i råslam enn Ca-felt slam, dette forklares med utilstrekkelig Ca-tilførsel, mindre effektiv felling samt bruk av kalk med høyt magnesiuminnhold. Magnesium-fosfater er relativt løselige i vann og magnesium bidrar derfor lite til fosfat-felling. I tillegg til effekt av fellingskjemikaliet vil totalt P-innhold i slamproduktet være avhengig av slambehandlingen. Denne kan enten bidra til fortykning (for eksempel ved tilsetning av kalk) eller oppkonsentrering (som ved nedbryting av organisk materiale).

Fosfor i slammet er først og fremst bundet i det uorganiske materialet. I fem norske slam varierte innhold av organisk P mellom 0,1 og 11 %, med et gjennomsnittlig innhold på 8 % (Krogstad et al, 2004). Elliott et al (2002) fant at innholdet varierte mellom 3 og 24 % (gjennomsnitt 15 %). Avløpsslam er en blanding av uorganisk og organisk materiale skilt ut fra et avløpssystem. Av fosforet som skilles ut fra en menneskekropp kommer ca. 60 % fra urin og 40 % fra fekalier (Greatorex et al. 2003). I urin foreligger fosforet først og fremst som fosfater, noe som forklarer det høye innholdet av uorganisk bundet P i slam.

2.2 Uorganiske fosforfraksjoner - binding til Ca, Al og Fe

Krogstad et al. (2004) undersøkte hvordan fosfor var bundet til jern (Fe), aluminium (Al) og kalsium (Ca) i fem norske slamtyper. Fosfor bundet til jern, aluminium og kalsium utgjorde mellom 77 og 92 % av totalfosforet (gjennomsnitt 84 %). For noen av slamtypene var fosforet først og fremst bundet til det kationet som var brukt i felling, for andre slam var dette mindre tydelig. I et kalkstabilisert slam (ORSA-metoden) hvor jernklorid var benyttet som fellingskemikalie var fosforet i hovedsak bundet til Ca. I dette tilfellet hadde et stort kalkoverskudd og høy pH under slambehandling endret bindingskjemien for fosforet svært mye.

Krogstad et al. (2004) ekstraherte fosfor etter prinsippene i Chang og Jackson (1957). Hovedformålet med denne metoden er å fraksjonere fosforet etter bindingskjemi. Hedley et al. (1982) utviklet en fosforfraksjoneringsmetode som i større grad fokuserer på fosforfraksjoner i jord-plantesystemet (Pierzynski et al., 2005). Prinsippet i disse to metodene er gitt i tabell 1. Frossard et al. (1996) brukte en modifisert Hedley-fraksjonering på en rekke avløpsslam. Jern- og aluminiumsbundet P (NaOH-ekstrahert) var høyest i de slammene hvor det var tilført jernsalter i et behandlingstrinn, mens det ikke

var noen tydelig sammenheng mellom Ca-bundet P (HCl-ekstrahert) og tilsetning av Ca-forbindelser i behandlingsprosessen. Denne studien inkluderte ikke noen slamtyper hvor det var brukt Al-salter.

Tabell 1. Steg og antatt P-form (i fet) for de ulike ekstraksjonstrinnene i Chang og Jackson-fraksjonering og Hedley-fraksjonering.

Chang og Jackson (1957)	Hedley et al. (1982)
Vask: 1 M NH ₄ Cl i 30 min	Løst bundet P: ekstraksjon med Dowex anionebytter i bikarbonatform.
Al-P: ekstraksjon med 0,5 M NH ₄ F i 1 t	Lett tilgjengelig Al-P og Fe-P: ekstraksjon med 0,5 M NaHCO ₃ (pH 8,5) i 13 t. (kjemisk oksidasjon for Po)
Vask: 1 M NH ₄ Cl i 30 min	Al-P og Fe-P: ekstraksjon med 0,1 M NaOH i 16 t (kjemisk oksidasjon for Po)
Fe-P: extraction with 0,1 M NaOH for 17 t	Okkludert P: ekstraksjon med 0,1 M NaOH i 16 t under ultralydbehandling (kjemisk oksidasjon for Po)
Vask: 1 M NH ₄ Cl i 30 min	Rest-P: oksidasjon med H ₂ SO ₄ og H ₂ O ₂ .
Ca-P: ekstraksjon med 0,5 M H ₂ SO ₄ i 1 t	
Tungt oppløselig P: ekstraksjon med Na-citrat og 1 g Na ₂ S ₂ O ₄ . Varmet ed 80 til 90 C.	
Rest-P: differanse mellom total P og resterende fraksjoner	

Frossard et al. (1994) undersøkte faste slamprøver med kjernemagnetisk ressonans (NMR). Han fant en kompleks blanding av ulike P forbindelser, dominert av oktokalsiumfosfat og apatitt. Han påviste også mindre mengder av lite kondenserte kalsiumfosfater med Ca:P < 1 (monetite CaHPO₄ og brushite CaHPO₄·2 H₂O). Dominans av tungt løselige Ca-fosfater (hydroksylapatitt og trikalsiumfosfat) ble også funnet av Shober et al. (2006) i kalkstabilisert slam.

Shober et al. (2006) undersøkte slam med ulike typer og kombinasjoner av fellingskjemikalier med XANES spektroskopi (X-ray Absorption Near Edge Structure). De viste at fosforet i slam felt med Al- eller FeCl₃ først og fremst ble bundet til jern- og aluminium hydroksider og ikke ved at det ble dannet jern- og aluminiumsfosfater. Kalkstabilisering av jernfelt slam økte innhold av hydroksylapatitt-bundet P og reduserte mengden P bundet til jernhydroksider.

Shober et al. (2006) undersøkte også hvordan XANES-spektrometri korrelerte med fraksjonene i en Chang og Jackson-fraksjonering. De fant en god korrelasjon mellom de to metodene, men forholdet var ikke 1:1.

Aktive (eller amorfe) jern- og aluminiumoksider (Fe_{ox} og Al_{ox}) betegner de mest reaktive oksidene i en jord og omfatter ikke- eller lite-krystallinske og amorfe oksider (Loeppert and Inskeep, 1996). Dette er oksider med liten partikkelstørrelse og dermed stor overflate. Analytisk måler man disse etter ekstraksjon med sur ammonium oksalat-løsning (Loeppert og Inskeep, 1996). Fe_{ox} + Al_{ox} har blitt foreslått som et mål for en jords evne til å binde fosfor (Lookman et al., 1986), og har også blitt brukt på slam og jord tilført slam (Maguire et al., 2000; Maguire et al., 2001). Fosformetningsgrad, dvs. det molare forholdet mellom oksalatløselig fosfor og oksalatløselig jern og aluminium ($P_{ox}/(\alpha^*(Fe_{ox} + Al_{ox}))$), gir da et mål for hvor mange av disse bindingsplassene som er i bruk. α er en empirisk konstant som

vanligvis angis mellom 0,4 og 0,6 (Penn og Sims, 2002). Maguire et al. (2000) sammenliknet fosforkjemien på jord som hadde fått tilført slam flere ganger med nærliggende områder som ikke hadde fått tilført slam. De fant at slamtilførsel både hadde økt innholdet av fosfor bundet til aktive jern og aluminiumsoksider (P_{ox}) og jordas fosforbindingsevne ($Fe_{ox} + Al_{ox}$). Selv om det var en tendens til høyere fosformetningsgrad på jord som var tilført slam, kunne de ikke finne signifikant forskjell mellom jord med og uten slamtilførsel.

2.3 Organisk bundet P

Smith et al. (2006) undersøkte slam fra 3 punkt i ett slambehandlingsanlegg (ikke omsatt flytende slam, anaerobt stabilisert flytende slam og avvannet slam) ved hjelp av NMR (slamprøver ekstrahert med NaOH- EDTA). Denne analysemetoden gir informasjon om fosfor i både uorganiske og organiske former. De fant at alle slamtypene var dominert av uorganisk P (66-78 % av tot P), hovedsakelig som ortofosfat (63 - 77 % av totP). De påviste også små mengder pyrofosfat (med to ortofosfat, 1,5 - 2,8 % av tot P). Polyfosfater (mer enn to ortofosfater) ble ikke påvist i denne studien, men er påvist i andre studier (Hill et al., 1989). Ortofosfat monoestere dominerte den organiske fraksjonen (> 70 % av organisk P). Fytinsyre (myo-Inositol heksafosfat, IP6) er eit fosforlager som er viktig for spriring, modning og vekst i planter og vegetabilier, denne utgjorde ca. 10 % av total P. Andre monoestere utgjorde 6-16% av total P. I tillegg besto organisk P av mindre mengder P i ortofosfat diestere (fosfolipider (1,5 - 2,1 %) og DNA (0,7- 3,6 %)) og fosfonater (1,5 %). Den anaerobe stabiliseringen endret ikke innholdet av fytinsyrer, men innholdet av andre ortofosfat monoestere ble redusert omtrent like mye som innholdet av ortofosfat økte. Innholdet av fosfolipider endret seg ikke gjennom anaerob stabilisering, mens DNA innholdet ble doblet i dette prosesstrinnet. Avvanning av anaerobt stabilisert biorest reduserte innholdet av ortofosfat ved at noe av dette fosforet fulgte vannfasen.

3. Plantetilgjengelig fosfor i slam og jord tilført slam

Det er utviklet mange metoder for å gi et mål på tilgjengelig P jord, flere av disse er også benyttet på avfallsbaserte produkter også. Grovt kan disse deles i 1) metoder som prøver å beskrive fosfor i jordvæska og fosfor som er svært løst bundet til partiklene (dvs. umiddelbart tilgjengelig) og 2) metoder som estimerer labilt fosfor, dvs. jordens reservoar av plantetilgjengelig fosfor. I tillegg til å gi et bilde av fosforets plantetilgjengelighet, har man også undersøkt hvordan mange av disse metodene korrelerer mot tap av fosfor fra jord.

Pierzynski et al. (2005) definerer disse to fraksjonene i jord for P-intensitet og P-kvantitet. Hvor fort jordens reservoar av tilgjengelig P (P-kvantitet) kan supplere jordvæsken (P-intensiteten) med fosfor er omvent proporsjonal med bufferkapasiteten i jord. Denne bufferkapasiteten er igjen avhengig av jordas bindingskapasitet og bindingsstyrke.

3.1 Løst bundet fosfor

Det lettest tilgjengelige fosforet i slam og jord blir ofte målt ved vannekstraksjon eller i svake CaCl_2 -løsninger. Vannløselig P i fem norske slam varierte mellom 1 og 29 mg/kg ts, dvs. mellom 0,01 og 1 % av total P (Krogstad et al, 2004). Brandt et al. (2004) rapporterte vannløselig P i et stort antall slamtyper, han fant at vannløselig P var høyest i slam fra biologisk fosforfjerning. Vannløselig P lå i gjennomsnitt på 2,4 % av total P, noe som er svært mye lavere enn i husdyrgjødsel. Vannløselig P var høyest i slam fra biologisk P fjerning (gjennomsnitt 14 %) og sank i rekkefølgen kalkstabilisert slam (7,4 %) > kompostert slam (3 %) > aerobt stabilisert slam (2,8 %) > anaerobt omsatt slam (2,2 %) > tørket slam (<0,5 %). Det var imidlertid store variasjoner internt i disse gruppene. Innhold av total aluminium (Al) plus totalt jern (Fe) var den viktigste forklaringsvariabelen for andel vannløselig P ved siden av behandlingsmetode, dette tyder på at Al- og Fe-bundet fosfor ikke desorberes under vannekstraksjon. Total Al og total Fe var også hver for seg signifikant korrelert mot andel vannløselig P. Totalt innhold av kalsium (Ca) var derimot ikke signifikant korrelert mot andel vannløselig P.

3.2 Jordens reservoar av lett tilgjengelig fosfor

Til jordens reservoar av plantetilgjengelig P regner man adsorbert P, delvis løselige P forbindelser, uorganisk P i planterester og noen organiske P former (Pierzynski et al., 2005). Labilt P er ikke en statisk fraksjon i jorda, men vil stå i likevekt med øvrige P fraksjoner i jorda. I et langtidsforsøk har Krogstad (Krogstad T, UMB, pers.med.) fulgt P-AL innholdet i landbruksjord som ikke har fått tilført P-gjødsel. P-AL innholdet i jorda har endret seg mye mindre enn det som er tatt ut i avling på disse arealene. Det betyr at mindre tilgjengelige P fraksjoner i jorda supplerer den labile P fraksjonen. Dette må man anta er en relativt sen prosess, men likevel tilstrekkelig rask til å opprettholde (helt eller delvis) P-AL innholdet i jorda fra år til år.

Ulike ekstraksjonsmetoder (tabell 2) for labilt P i jord brukes som standardanalyse for landbruksjord i ulike deler av verden. Det viktige ved valg av ekstraksjonsmetode vil ofte være at den gir en god korrelasjon mot avlingsrespons for jorda som blir undersøkt og dermed gir informasjon om gjødselbehovet. Tabell 2 gir en oversikt over en del vanlige ekstraksjonsmetoder. Flere av disse metodene har også blitt brukt på slam og brukes som en indikator på plantetilgjengeligheten av fosfor i slammet. I tillegg er både isotoputvekslingsteknikk og Hedley-fraksjonering brukt for å beskrive plantetilgjengelig P i jord og avfallsbaserte produkter.

Tabell 2. Oversikt over ett-steps ekstraksjoner som blir benyttet for å beskrive jordas reservoar av plantetilgjengelig P.

Metde	Beskrivelse
P-AL	0,1 M ammoniumlaktat, 0,4 M eddiksyre, pH 3,75, ekstraksjonstid 1,5 t (Egner, 1960)
Olsen-P	0,5 M NaHCO ₃ , pH 8,5, ekstraksjonstid 30 min (Pierzynski, 2000)
Bray	0,025 M HCl, 0,03 M NH ₄ F, ekstraksjonstid 5 min (Pierzynski, 2000)
Mehlich 1	0,0125 M H ₂ SO ₄ + 0,05 M HCl, ekstraksjonstid 5 min (Pierzynski, 2000)
Mehlich 3	0,2 M CH ₃ COOH, 0,25 M NH ₄ NO ₃ , 0,15 M NH ₄ F, 0,013 M HNO ₃ , 0,001 M EDTA, ekstraksjonstid 5 min (Pierzynski, 2000)
Morgan	0,72 M NaOac + 0,52 M CH ₃ COOH (Pierzynski, 2000)
FeO-impregnated filter paper	0,01 M CaCl ₂ og filterpapir, ekstraksjonstid 16 t (Pierzynski, 2000)

3.2.1 Behandlingsprosess og tilgjengelighet av slam-P

Fosforets plantetilgjengelighet i jord tilført slam vil avhenge av en rekke faktorer, inkludert klima, vegetasjon, jord mikrobiologi og egenskaper ved jorda og det tilførte slammet (O'Conner et al., 2004). I avløp foreligger mye av fosforet som fosfater, dvs. i den formen plantene kan ta opp. Behandlingsprosessen vil ha stor innvirkning på fosforets tilgjengelighet i det ferdige slammet. Krogstad et al. (2004) undersøkte P-AL innholdet i 5 norske slam og fant at dette varierte mellom 240 og 7400 mg/kg. P-AL utgjorde mellom 3,2 og 5,7 % av total-P i slam hvor det var brukt Al- og Fe-baserte fellingskjemikalier og 35 % av total P i et kompostert slam basert på renseprosess uten kjemisk felling. Kort- og langsiktig gjødselvirking på testet i vekstforsøk (raigras) med to jordtyper (leir og morene). Begge jordtypene hadde lavt innhold av plantetilgjengelig fosfor. Ved tilførsel av 60 kg P/ha med mineralgjødsel eller slam på morenejorda, utnyttet plantene 14 % av fosforet tilført med et jernfelt, kalkstabilisert slam og 8,5 % av fosforet fra en slamkompost (basert på slam fra renseanlegg uten kjemisk felling). Utnyttelse av fosfor i mineralgjødsel var på samme nivå som slamkomposten. For øvrige slam basert på kjemisk felling lå utnyttelsesgrad mellom 0 og 0,8 % av tilført P. For leirjorda, som hadde noe høyere innhold av plantetilgjengelig P, lå utnyttelsesgraden stort sett lavere. Dette forsøket ble gjennomført på jord som har vesentlig lavere innhold av plantetilgjengelig P enn vanlig norsk landbruksjord, noe som er nødvendig for å få fram effekter av tilført fosfor. Det betyr likevel at man skal derfor være forsiktig med å oppskalere utnyttelsesgrad til praktisk landbruksskala. Den relative forskjellen mellom de ulike slamtypene er likevel interessant.

Innholdet av plantetilgjengelig P i jorda etter første vekstsesong økte med økende mengde tilført slam. Krogstad et al. (2004) undersøkte også den flerårige effekten av fosforet i de ulike slamtypene ved å estimere de ulike slammens evne til å øke innholdet av plantetilgjengelig P i jorda (P-AL) i forhold til gjenværende overskudd av tilført P etter første vekstsesong. De fleste slammene gav en større økning i plantetilgjengelig P på leirjord enn morenejord, noe som antakelig har sammenheng med en vesentlig større adsorpsjonskapasitet for P i morenejorda. Resultatene var noe varierende, men hovedkonklusjonen var at fosforet i slamkompost (basert på slam fra renseanlegg uten kjemisk felling) og jernfelt, kalkstabilisert slam bidro mest til økning av plantetilgjengelig P i jorda. Et jernfelt slam med svært høyt jerninnhold reduserte innholdet av plantetilgjengelig P i jorda.

Krogstad et al. (2004) fant også at slamfosforet ble utnyttet bedre dersom det ble tilført noe mineralgjødsel i tillegg. En mulig forklaring på dette er at det lett tilgjengelige fosforet i mineralgjødsel

bidrar god rotutvikling tidlig i vekstsesongen. Når denne rotmassen er etablert har plantene større evne til å utnytte det mindre tilgjengelige fosforet i slammet (Zapata og Zaharah, 2002).

Resultater fra Krogstad et al. (2004) er på linje med konklusjoner fra lignende planteforsøk. O'Connor et al. (2004) konkluderte med at andel plantetilgjengelighet fosfor var høyest i slam fra biologisk P fjerning. Slam med høyt innhold av jern og aluminium (>50 g/kg) og høyt tørrstoff (> 60 %) hadde lavest plantetilgjengelighet. Montgomery et al. (2005) fant at kalkstabilisert og ikke stabilisert slam hadde høyere innhold av plantetilgjengelig P enn kompostert og anaerobt stabilisert slam. De fant også god korrelasjon mellom planteopptak og P innhold i slamtilført jord målt med Morgan-P og en in-situ ionebytter. Plaza et al. (2007) fant at aktivt slam og slam fra biologisk P fjerning som begge hadde et fellingsstrinn med jern hadde lavere plantetilgjengelighet enn superfosfat. Erdinçler et al (2006) konkluderte med at kalkstabilisering av slam fra biologisk P fjerning senket plantetilgjengeligheten av fosforet i slammet.

Smith et al. (2006) undersøkte effekt 4, 8 og 16 tonn slam ts tatt ut fra 3 punkter i samme rensesanlegg. Han fant at et ikke-stabilisert slam gav størst P-opptak i planter per kg P tilført. Ikke-avvannet anaerobt stabilisert slam hadde derimot størst effekt på innhold av plantetilgjengelig P i jorda. Jokinen (1990b) fant en svak negativ effekt på avling ved bruk av slam hvor Al var brukt i fellingskjemikalier, men understreker at denne effekten ikke varte lenger enn en vekstsesong.

Magurier et al (2001) undersøkte hvordan ulike typer slam endret innholdet av vannekstraherbart P, M1P og fosforbinding til strips med jernoksidmembran. De fant økt innhold av ekstraherbart P i jord for alle disse metodene etter tilførsel av slam. Økningen varierte med type fellingskjemikalie og kalk tilsatt under behandlingen: slam uten Fe/Al > slam med Fe/Al og kalk > slam med Fe/Al. De fant også at M3P-ekstraksjon og molare forholdet ($P_{ox}/(Fe_{ox} + Al_{ox})$) i slammet var gode predikatorer for endring av ekstraherbart P i jorda.

Frossard et al. (1996) undersøkte utnyttelse av fosfor i ulike jernfelte slam. De fant utnyttelse sank i følgende rekkefølge: vannløselig mineral-gjødsel P > aerobt stabilisert slam og ikke-stabilisert slam > anaerobt omsatt slam.

Generelle konklusjoner om hvordan behandlingsmetoder påvirker fosforets plantetilgjengelighet kompliseres av at artikler ofte beskriver rensesprosesser og slambehandling svært summarisk. Forsøkene er dessuten sjelden direkte sammenliknbare. Noen generelle konklusjoner ser likevel ut til å være gjennomgående og godt dokumenterte:

- *Avløpsrensing:* Plantetilgjengelighet av P i slam fra biologisk fosforfjerning er svært høy og rapporteres ofte til å være på linje med mineralgjødsel. Plantetilgjengelighet synker med økende innhold av jern og aluminium i slammet. Ca-baserte fellingskjemikalier reduserer plantetilgjengelighet mindre enn Fe- og Al-baserte fellingskjemikalier.
- *Slambehandling:* Kalk reduserer plantetilgjengelighet i et slam hvor det ikke er brukt Fe- og Al-baserte fellingskjemikalier og øker plantetilgjengeligheten i slam hvor det er brukt Fe og Al-baserte fellingskjemikalier. Effekt av biologiske stabiliseringsmetoder på fosforets plantetilgjengelighet er rapportert med noe sprikende resultater. Tørking og avvanning reduserer slammets innhold av plantetilgjengelig P.

3.2.2 Fosforfraksjoner og plantetilgjengelig P

Frossard et al. (1996) undersøkte en rekke avløpsslam ved hjelp av isotoputvekslingsteknikk (^{32}P). Denne teknikken har blitt brukt på jord for å undersøke hvor mye fosfor som er utbyttbart løpet av (i) 1 minutt, (ii) 1 minutt - 1 døgn, (iii) 1 døgn til 12 uker og (iv) > 12 uker. En jordløsning tilsettes en kjent mengde ^{32}P , måling skjer ved at man måler rest-radioaktivitet i jordløsningen ved de angitte

tidspunktene. De ulike fraksjonene skal estimere (i) løst P pluss P på partikkeloverflater som har samme mobilitet som løst P (ii) utbyttbart P i levetiden til et rothår (iii) utbyttbart P gjennom en vekstsesong (iv) sakte utbyttbart P. Aktivt slam og kompostert aktivt slam hadde høyest innhold av P utbyttbart etter 1 minutt, dvs. det lettest utbyttbare fosforet. Kjemisk felt og anaerobt omsatt slam hadde lite raskt utbyttbart P og høyt innhold av sakte utbyttbart P. Sistnevnte gruppe slam var med andre ord dominert av P som ikke er utbyttbart i løpet av en vekstsesong.

Frossard et al. (1996) undersøkte hvordan måling av utbyttbart P ved isotoputveksling korrelerte mot fraksjonene i Hedley-metoden. De fant god sammenheng mellom den lettest utbyttbare P fraksjonen (fraksjon (i)) og summen av vannløselig og bikarbonatløselig P i en Hedley-fraksjonering. I tillegg fant de god sammenheng mellom sakte utbyttbart P (fraksjon (iv)) og Ca-P (HCl-ekstrahert P). For slam flokkulert med FeSO_4 var sakte utbyttbart P korrelert mot summen av Ca-P, Al-P og Fe-P (HCl og NaOH-ekstrahert P). Forfatterne konkluderer dermed med at Al-, Fe- og Ca-bundet P er svært lite tilgjengelig for plantene i løpet av første vekstsesong.

Frossard et al. (1994) undersøkte kjernemagnetisk ressonans (solid-state NMR) på faste slamprøver, de samme prøvene ble analysert med en modifisert Hedley-metode. Her fant han at fraksjonen "løst bundet P" og "lett tilgjengelig P" (ekstrahert med vann og 0,5 M NaHCO_3) inneholdt lite kondenserte kalsiumfosfater med $\text{Ca:P} < 1$ (monetite CaHPO_4 og brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). HCl-ekstraksjon (som skal løse ut kalsiumfosfatene) løste effektivt ut kondenserte kalsiumfosfater med $\text{Ca:P} > 1$ (oktokalsiumfosfat, apatitt og trikalsiumfosfat).

Hvordan et slam påvirker fosforkjemi i jorda den tilføres vil være avhengig av både slammets innhold av Ca, Fe, Al og pH i den slamtilførte jorda. I svakt sur jord, som dominerer i Norge, vil Ca-bundet fosfat ha en viss tilgjengelighet. I jord med høy pH (> 7) vil Ca-fosfatene være langt mer stabile. Hvor raskt Ca-fosfatene er tilgjengelig vil også avhenge av type Ca-fosfat kilde. For eksempel vil hydroxylapatit (høy Ca:P) være langt mindre løselig enn monetit ($\text{Ca:P} = 1$) (Beauchemin et al., 2003). Sui et al. (1999) fant imidlertid ut at mindre tilgjengelig Ca-bundet P (HCl-ekstrahert) kunne gå over i den labile P fraksjonen ($\text{NaHCO}_3\text{-P}$) når slam ble anvendt på sur jord. Tilsvarende har man funnet at P i kjøttbenmel, som først og fremst forekommer i trikalsiumfosfat fra benstrukturer, har en tilgjengelighet første år på rundt 40 % i norsk jord (Jeng et al., 2006). For fosfater bundet til jern- og aluminium er situasjonen motsatt. Disse er lettere tilgjengelig i en jord med høy pH enn i svakt sur jord. Tilgjengeligheten vil også avhenge av hvordan fosfatet er adsorbent på hydroksidoverflaten (monodendat eller bidendat binding).

4. Referanser

- Blytt LD (2008) Gjennomgang av KOSTRA-data for 2007 vedrørende avløpsslam. Notat fra Aquateam til Norsk Vann. 21 s.
- Arai Y, Sparks DL (2001) ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 241:317-326
- Beauchemin S, Hesterberg D, Chu J, Beauchemin M, Simard RR, Sayers DE (2003) Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray adsorption near-edge structure spectroscopy and chemical fractionation. *J. Environ. Qual.* 32:1809-1819
- Brandt RC, Ellittott HA, O'Connor GA (2004) Water-extractable phosphorus in biosolids: implications for land-based recycling. *Water Environ. Res.* 75:121-129
- Bøen A, Grønlund A (2008) Phosphorus resources in waste - closing the loop? I Rubæk (red) Phosphorus management in Nordic-Baltic agriculture -reconciling productivity and environmental protection. *NJF Report 4(4):* 102-106
- Chang SC, Jackson ML (1957) Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* 84:133-144
- 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
- EFMA (2000) Understanding phosphorus and its use in agriculture -phosphorus essential element for food production. http://cms.efma.org/EPUB/easnet.dll/ExecReq/Page?eas:template_im=000BC2&eas:dat_im=000C23
- Erdinçler A, Seyhan LD (2006) Agricultural use of municipal wastewater sludges: phosphorus availability of biological excess phosphorus removal sludges. *Water Sci Tech* 54 (5):131-138
- 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
- Greatorax JM, Vinnerås B, Varberg KH, Jönsson H, Breland TA, Jenssen PD (2003) Resirkulering av humanurin og toalettavløp til jordbruk - gjødselvirkning, hygiene, medisinerester og andre miljøgifter. *Nordisk nettverksamarked.* www.orio.no
- 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
- Herring JR, Fantel RJ (1993) Phosphate rock demand into the next century: Impact on world food supply. *Nonrenewable Resources* 2(3):226-246
- Hill WE, Benefield LD, Jing SR (1989) ³¹P-NMR spectroscopy characterization of polyphosphates in activated sludge exhibiting enhanced phosphorus removal. *Water Res.* 23:1177-1181
- Jeng A, Haraldsen TK, Grønlund A, Pedersen PA (2006) Meat and bone meal as nitrogen and phosphorus fertilizer to cereals and ryegrass. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 76:183-191
- Jokinen R (1990a) Effect of phosphorus precipitation chemicals on characteristics and agricultural value of municipal sewage sludges. 1. Characteristics of Ca, Al and Fe precipitated sewage sludges. *Acta Agric. Scand.* 40:123-129

- Jokinen R (1990b) Effect of phosphorus precipitation chemicals on characteristics and agricultural value of municipal sewage sludges. 2. Effects of sewage sludges on yield, element content and uptake by spring barley (*Hordeum vulgare*, L.). *Acta Agric. Scand.* 40:131-140
- Krogstad T, Sogn TA, Sæbø A, Asdal Å (2004) Resirkulering av fosfor i slam. *Grønn-kunnskap Vol 8 Nr 7.*
- Lookman R, Jansen K, Merckx R, Vlassak K, (1995) Relationship between soil properties and phosphate release from soil. *Environ. Sci. Technol.* 29:1569-1575
- Maguire RO, Sims JT, Coale FJ (2000) Phosphorus fractionation in biosolids-amended soils: relationship to soluble and desorbable phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:2018-2024
- Montgomery MD, Ohno T, Griffin TS, Honeycutt CW, Fernanadez IJ (2005) Phosphorus mineralization and availability in soil amended with biosolids and animal manures. *Biol. Agric. Hortic.* 22(4):321-334.
- O'Connor GA, Sarkar C, Brinton SR, Elliot HA, Martin FG (2004) Phytoavailability of biosolids phosphorus. *J Environ Qual* 33:703 - 712
- Penn CJ, Sims JT (2002) Phosphorus forms in biosolids-amended soils and losses in runoff: effects of wastewater treatment process. *J Environ. Qual.* 31:1349-1361.
- Perrott KW (1992) Effect of exchangeable calcium on fractionation of inorganic and organic soil phosphorus. *Comm. Soil Sci. Pl. Ana.* 23:827-840
- Piersynski GM (red)(2000) Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals and waters. Southern Cooperative Series Bulletin No. 396. www.soil.ncsu.edu/sera17/publications/sera17-2/pm_cover.htm
- 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.
- Plaza C, Sanz R, Clemente C, Fernandez JM, Gonzales JM, Gonzalez R, Polo A, Colmenarejo MF (2007) Greenhouse evaluation of struvite and sludges from municipal wastewater treatment works as phosphorus sources for plants. *J Agr. Food Chem.* 55(20): 8206-8212
- Shober, AL, Hesterberg DL, Sims JT, Gardner S (2006) Characterization of phosphorus species in biosolids and manures using XANES spectroscopy. *J Environ. Qual.* 35:1983-1993
- Smith MTE, Cade-Menun BJ, Tibbett M (2006) Soil phosphorus dynamics and phytoavailability from sewage sludge at different stages in a treatment stream. *Biol Fertil Soils* 42:186-197
- Sui YB, Thompson ML, Shang, C. (1999) Fractionation of phosphorus in a mollisol amended with biosolids. *Soil Sci Soci of Am J* 63: 1174-1180
- Zapata F, Zaharah AR (2002) Phosphorus availability from phosphate rock and sewage sludge as influenced by the addition of water soluble phosphate fertilizer. *Nutr. Cycl. in Agroecosystems* 63: 43-48