



Sveriges lantbruksuniversitet
Swedish University of Agricultural Sciences

Institutionen för mark och miljö

Kalkningens påverkan på fosforlöslighet – skakförsök baserade på två svenska långliggande kalk- och fosforgödslingsförsök

Effect of liming on phosphorus solubility

*– a batch leaching experiment based on two Swedish
long-term field experiments*

Anna Östlund

Kandidatuppsats i miljövetenskap
Kandidatprogrammet – Biologi och miljövetenskap

Examensarbeten, Institutionen för mark och miljö, SLU
2013:17

Uppsala 2013

SLU, Sveriges lantbruksuniversitet
Fakulteten för naturresurser och lantbruksvetenskap
Institutionen för mark och miljö

Anna Östlund

Kalkningens påverkan på fosforlöslighet – skakförsök baserade på två svenska långliggande kalk- och fosforgödslingsförsök
Effect of liming on phosphorus solubility – a batch leaching experiment based on two Swedish long-term field experiments

Handledare: Magnus Simonsson, institutionen för mark och miljö, SLU
Examinator: Jan Eriksson, institutionen för mark och miljö, SLU

EX0688, Självständigt arbete i miljövetenskap – kandidatarbete, 15 hp, Grundnivå, G2E
Kandidatprogrammet Biologi och miljövetenskap 180 hp

Serienamn: Examensarbeten, Institutionen för mark och miljö, SLU
2013:17

Uppsala 2013

Nyckelord: fosfor, fosfat, pH, kalkning, övergödning, utlakning, fältförsök, skakförsök

Elektronisk publicering: <http://stud.epsilon.slu.se>

Abstract

Eutrophication is an environmental problem that affects more than ten percent of Swedish lakes. Excess nutrients increase the growth of algae, and cause major problems in the ecosystem through oxygen-free bottoms, fish kills, and at worst dead bottoms. Agriculture accounts for 44% of human emissions of phosphorus to lakes and rivers. Leaching occurs of particle bound phosphorus and of dissolved phosphate. The amount of phosphate in the soil solution that may be leached is partly due to the prevailing pH in the soil solution.

The purpose of this study was to investigate how the relationship between phosphate solubility and pH was affected by liming. A second objective was to estimate the liming effect on potential leaching of dissolved phosphate from the soil. A laboratory study was conducted that was based on soil samples from two Swedish long-term field experiments, the experimental stations of Lanna and Röbbäcksdalen. A batch leaching was performed where the soil pH was adjusted using acid and base. The resulting pH and the concentrations of dissolved phosphorus, calcium, aluminum and iron were then measured.

The results showed that the solubility of phosphorus increased when liming had been combined with fertilization in the field experiments. In soil samples from Lanna phosphate solubility increased at any pH in the studied pH range when lime was added in combination with fertilization. Since the solubility of phosphorus was increased by liming at a given pH, it was not the pH increase itself that caused the increased solubility. This suggests that applied fertilizer phosphorus is bound and released by a different mechanism if liming is simultaneously taking place. In soil samples from Röbbäcksdalen no significant difference in phosphate solubility due to liming could be proved. This may indicate that it is difficult to draw general conclusions about the effect of liming on phosphorus solubility.

The potential leaching from fertilized experimental plots increased when lime had been added, whereas no significant liming effect was detected in unfertilized plots. Also in this case, it seems to be some effect of the liming other than the pH-change itself, that increases the phosphorus solubility.

This study is a part of an ongoing research project in the field.

Keywords: phosphorus, phosphate, pH, liming, fertilization, leaching, field trials, batch leaching.

Sammanfattning

Övergödning är ett miljöproblem som drabbat fler än en av tio svenska sjöar. När näringsämnen tillförs i stor mängd ökar tillväxten av alger, vilket skapar stora problem i hela ekosystem genom syrefria bottenar, fiskdöd och i värsta fall bottenödd. Av de mänskliga utsläppen av fosfor till sjöar och vattendrag står jordbruket för 44 %. Utlakningen sker dels genom att hela partiklar med bunden fosfor utlakas, dels genom att löst fosfat utlakas. Hur stor del av mängden fosfat som finns i marklösningen och därmed kan utlakas beror bland annat på det rådande pH-värdet i marklösningen.

Syftet med denna studie var att undersöka hur sambandet mellan fosfatlöslighet och pH-värde påverkades av kalkning. Ett andra syfte var att uppskatta kalkningens effekt på den potentiella utlakningen av fosfatfosfor. En laborativ studie genomfördes på jordprov från två svenska långliggande kalknings- och fosforgödslingsförsök, på Lanna respektive Röbbäcksdalens försöksstationer. Skakförsök utfördes där jordprovets pH-värden justerades med hjälp av syra respektive bas, varefter pH samt koncentrationen av löst fosfor, kalcium, aluminium och järn mättes.

Resultatet visade att fosforlösligheten som funktion av pH ökade i jordprov från Lanna försöksstation efter kalkning i fält, när fosforgödsling samtidigt skett. Fosforlösligheten ökade vid varje givet pH över hela det undersökta pH-intervallet (~4-7) när kalk tillförts i kombination med gödsling. Då fosforlösligheten ökade med kalkning vid ett givet pH var det inte pH-höjningen i sig som orsakade den ökade fosforlösligheten. Resultatet tyder snarare på att tillförd gödselphosfor binds in och frigörs på ett annorlunda sätt om kalkning samtidigt äger rum. I jordprov från Röbbäcksdalen kunde inga signifikanta skillnader i fosforlöslighet vid olika kalkgivor påvisas. Detta kan antyda att det inte går att generellt säga hur kalkning påverkar fosforlösligheten.

I gödslade försöksrutor ökade den potentiella utlakningen med kalkning, medan ingen signifikant kalkningseffekt kunde påvisas i ogödslade rutor. Även i detta fall verkade det vara någon effekt av kalkningen, utöver själva pH-förändringen, som ökade fosforlösligheten.

Denna studie är en del av ett pågående forskningsprojekt inom området.

Nyckelord: fosfor, fosfat, pH, kalkning, övergödning, utlakning, fältförsök, skakförsök.

Innehållsförteckning

1	Inledning	5
1.1	Fosfors miljöpåverkan	5
1.2	Politiska mål mot övergödning	5
1.3	Fosfor i jordbruksmark	6
1.4	Syfte	7
2	Bakgrund	8
2.1	Fosfors löslighet	8
2.2	Kalkningens effekter	10
2.3	Tidigare studier	11
3	Material och metod	14
3.1	Fältförsöken	14
3.2	Skakförsöken	15
3.3	Behandling av data	16
3.3.1	Fosforlöslighet som funktion av pH	16
3.3.2	Potentiell utlakning	17
3.3.3	Statistiska analyser	17
3.3.4	Visual MINTEQ	17
4	Resultat	18
4.1	Röbäcksdalen	18
4.1.1	Fosforlöslighet som funktion av pH	18
4.1.2	Potentiell utlakning	19
4.1.3	Koncentration av löst kalcium, aluminium och järn	19
4.2	Lanna	21
4.2.1	Fosforlöslighet som funktion av pH	21
4.2.2	Potentiell utlakning	22
4.2.3	Koncentration av löst kalcium, aluminium och järn	22
4.3	Mättnadsindex för några fosfatmineral	23
5	Diskussion	26
5.1	Fosforlöslighet som funktion av pH	26
5.2	Potentiell utlakning	27
5.3	Löslighet av kalcium, aluminium och järn	28
5.4	Eventuella felkällor	29
6	Slutsatser	30

1 Inledning

1.1 Fosfors miljöpåverkan

Ett miljöproblem som har stor påverkan på de svenska vattnen är övergödning. Enligt sjöinventeringen 2005 beräknades antalet sjöar som inte uppfyllde inventeringens bedömningsgrunder för god ekologisk status, och därmed klassificerades som övergödda, till 12,3 % (Fölster & Futter, 2011). Den ökade tillförseln av kväve och fosfor bidrar till en ökad tillväxt av snabbväxande fintrådiga alger. Vid nedbrytningen av dessa alger konsumeras stora mängder syre, vilket kan leda till syrebrist och eventuellt bildning av svavelväte med bottendöd som följd. Konsekvensen av detta blir att de bottenlevande arterna, och i vissa fall även fiskarter, slås ut. Den ökade näringstillförseln bidrar även till kraftig tillväxt av växtplankton, så kallade algblomningar. Detta medför ett grumligare vatten och minskad ljusnedträngning, vilket leder till minskad djuputbredning för många arter av alger (Havs- och vattenmyndigheten, 2012; Boesch et al., 2006).

1.2 Politiska mål mot övergödning

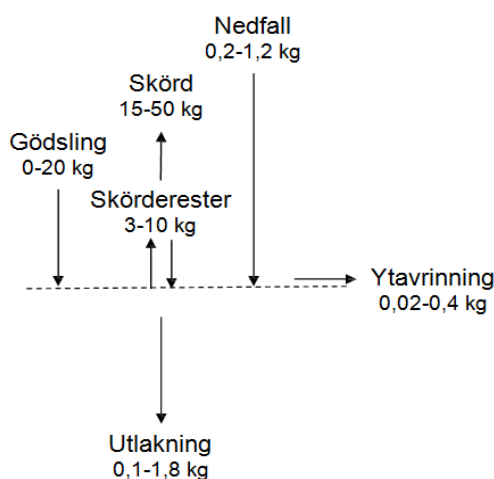
År 1999 fastställde Sveriges riksdag 15 nationella miljökvalitetsmål för att lösa de stora miljöproblemen innan år 2020, och för att främja en långsiktigt hållbar utveckling av natur- och kulturmiljön. Efter en komplettering år 2005 har Sverige 16 miljökvalitetsmål, med totalt 73 delmål (Miljömålsens hemsida, 2012). Ett av de nationella miljökvalitetsmålen är ”Ingen övergödning”. Riksdagen definierar detta miljökvalitetsmål på följande sätt: ”Halterna av gödande ämnen i mark och vatten ska inte ha någon negativ inverkan på människors hälsa, förutsättningar för biologisk mångfald eller möjligheterna till allsidig användning av mark och vatten”. Ett av delmålen berör utsläpp av fosfor och lyder: ”Fram till år 2010 skall de svenska vattenburna utsläppen av fosforföreningar från mänsklig verksamhet till sjöar, vattendrag och kustvatten ha minskat med minst 20 % från 1995 års nivå. De största minskningarna skall ske i de känsligaste områdena”. Enligt Miljömålsrådet nådde man inte upp till målet, då fosfornivåerna var högre än vad målet

angav samtidigt som trenden med minskade fosforutsläpp till viss del planat ut (Miljömålsrådet, 2009).

Övergödningssytematiken har även uppmärksammats genom internationella regleringar. För att kunna säkra tillgången på vatten med god kvalitet införde EU ett ramdirektiv för vatten år 2000 (Havs- och vattenmyndigheten, 2013). Fyra år senare infördes vattendirektivet i den svenska lagstiftningen. Direktivet infördes för att underlätta samordningen av EU-ländernas vattenresurser både inom och mellan länderna (Havs- och vattenmyndigheten, 2013). Målet med direktivet är att alla vattentillgångar inom unionen ska uppnå en god vattenstatus till år 2015 (Vattenmyndigheterna, 2013). Helsingforskommissionen (HELCOM) arbetar sedan 2007 för att återställa en god ekologisk status i Östersjön. Genom att då införa programmet Baltic Sea Action Plan (BSAP) vill man uppnå detta mål senast 2021 (Helsinki Commission, 2009).

1.3 Fosfor i jordbruksmark

Under år 2009 fick Sveriges hav, sjöar och vattendrag ta emot 3 360 ton fosfor från omgivande mark och mänsklig aktivitet. Runt hälften av det totala fosforläckaget är naturligt medan den andra hälften har mänskligt ursprung. Av fosforläckaget från mänsklig verksamhet kommer 44 % från jordbruket (Jordbruksverket, 2013). Åkermarkens totala fosforinnehåll kan variera mellan 900 och 3600 kg P ha⁻¹ matjord (Bergström et al., 2007). Figur 1 visar flöden av fosfor från och till åkermarken. Den genomsnittliga fosforförlusten till vatten från jordbruksmark är 0,3 kg P ha⁻¹ år⁻¹ (Bergström et al., 2008). För lantbrukaren innebär detta en förhållandevis liten förlust, däremot kan mottagande sjöar och vattendrag påtagligt påverkas ur övergödningssynpunkt.



Figur 1. Sammanställning av fosforflöden per hektar till och från åkermark (Bergström et al., 2007).

Transport av fosfor från jordbruksmark sker huvudsakligen i två former, dels genom erosion av fosfor bunden till markpartiklar (partikulär fosfor), något som uppstår vid ytavrinning från fältet, dels genom utlakning som löst fosfat (Naturvårdsverket, 2005). Hur stor andel av fosfor som är adsorberad på partiklar respektive löst i marklösningen är en funktion av pH-värdet hos marklösningen. Genom att kalka jordbruksmarken tillförs kalciumjoner som har en utflockande och strukturerande effekt. I synnerhet kalkning med bränd eller släckt kalk (CaO respektive Ca(OH)₂), så kallad strukturkalkning, ger en ökad

aggregatbildning vilket kan minska utlakningen av partikulär fosfor. En andra effekt av kalkningen är ett höjt pH-värde, vilket påverkar adsorptionen av löst fosfat till pH-beroende ytor och därmed lösligheten av fosfor. Ytterligare effekter av det höjda pH-värdet är mikroorganismernas frigörelse av organiskt bunden fosfor genom ökad mineralisering. I och med det höjda pH-värdet sker även en ökning av reaktioner mellan fosfat och kalcium, vilket minskar fosforlösligheten. Genom kalkning av jordbruksmarken hoppas man kunna erhålla ett pH-värde där fosforlösligheten är mest gynnsam, för att kunna minimera utlakning samtidigt som man ska kunna tillgodose växternas behov av fosfor.

1.4 Syfte

Syftet med denna studie är att undersöka sambandet mellan pH som resultat av kalkning och den mängd fosfat som finns tillgänglig i marklösningen. Studien baseras på jordprov från två långliggande kalknings- och fosforgödslingsförsök, och syftar till att undersöka fosforlösligheten som funktion av långsiktiga pH-ändringar under fältmässiga förhållanden. Studien syftar även till att undersöka hur kalkning respektive kalkning i kombination med fosforgödsling potentiellt kan påverka utlakningen. Resultatet av detta arbete blir underlag för vidare forskning inom området.

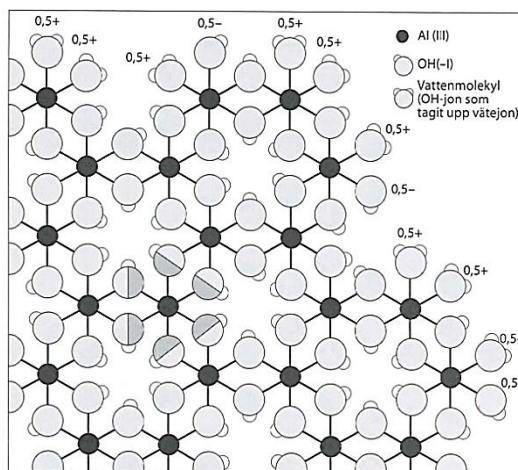
2 Bakgrund

2.1 Fosfors löslighet

Marken har stor kapacitet att binda fosfor, vilket innebär att andelen fosfor som förekommer i löst form (fosfat) är förhållandevis liten i de flesta jordar. Fosforsyrans dissociation är reglerad av det rådande pH-värdet, se reaktion (1), (2) och (3).

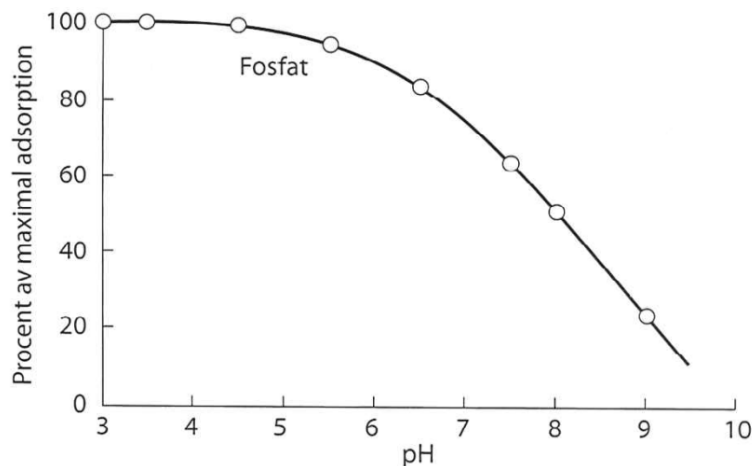


Vid de pH-förhållanden som normalt råder i marken kommer H_2PO_4^- och HPO_4^{2-} att vara dominerande. Fosfat i marklösningen har ett löslighetsmaximum vid ett pH-värde runt 6-7. Vid pH-värden under 5,5 adsorberas fosfat i större utsträckning till järn- och aluminiumhydroxider. Detta beror på att laddningen hos kantpartierna på järn- och aluminiumhydroxiderna är pH-beroende, se figur 2. Om pH sjunker tar OH^- -grupperna på kantpartiet upp vätejoner och antalet positiva laddningar på hydroxydytan ökar. Tvärtom minskar antalet positiva laddningar när pH ökar.



Figur 2. Uppkomst av negativa och positiva ytladdningar på kantskiktet av aluminium- och järnhydroxider (Eriksson et al., 2011).

Den positiva laddningen på hydroxydytan medför att negativt laddat fosfat kan komma närmare ytan och bilda ytcomplex. Figur 3 visar adsorptionen av löst fosfat på hydroxydytor som funktion av pH.



Figur 3. Adsorption av fosfat på hydroxydytor som funktion av pH. Uttryckt som procent av maximal adsorption, som i figuren inträffar vid pH 3 (Eriksson et al., 2011).

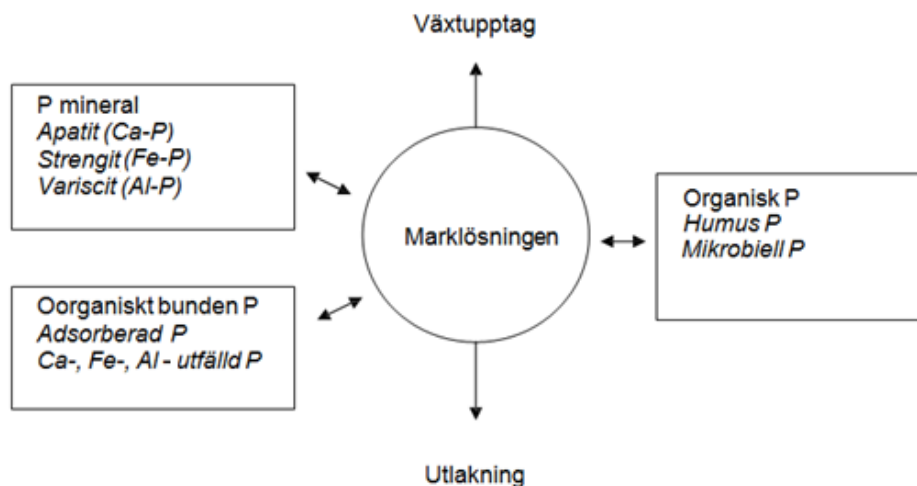
Blir pH ännu lägre, blir trevärda aluminium- och järnjoner lösliga i marken. Järnjoner blir lösliga vid pH-värden under 3 medan aluminiumjoner blir lösliga under pH 4,5. Dessa joner kan tillsammans med fosfat fällas ut som strengit ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) respektive variscit ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), men även som andra svårösliga föreningar. Vid ett pH strax över 7 bildar fosfater enkla, lättlösliga föreningar med kalciumjoner. Om pH ökar ytterligare och når värden runt 8 och högre kommer fosfatlösligheten återigen att minska, vilket beror på bildning av mycket svårösliga kalciumfosfater (Eriksson et al., 2011). Detta klassiska synsätt på fosfatlöslighet som funktion av pH-värdet sammanfattas i tabell 1.

Tabell 1. Det klassiska synsättet på fosfatlöslighet vid olika pH-värden i marklösningen.

pH < 3-4 ¹ Svårösliga föreningar med järn- och aluminiumjoner	pH 4,0-5,5 Adsorption till järn- och aluminium- hydroxider	pH ~6-7 Fosfatjonens löslighets- maximum	pH 7-8 Enkla föreningar i form av kalciumfosfater	pH > 8 Svårösliga föreningar i form av kalciumfosfater
--	--	---	---	--

¹ Järnjoner blir lösliga vid pH-värden under 3 medan aluminiumjoner blir lösliga under pH 4,5. När dessa joner är lösta kan de bilda svårösliga föreningar med fosfat.

Då marken har stor kapacitet att binda fosfor, utgör utlakningen av partikulär fosfor en stor del av jordbrukets fosforförluster. Markens mikroorganismer kan bidra till en minskad utlakning av denna partikulära fosfor. Vissa mikroorganismer producerar nämligen ämnen som binder ihop jordpartiklar. Detta bidrar till att stabilisera aggregaten och minska erosionen av partikulär fosfor. Ett för mikroorganismerna gynnsamt pH kan därmed bidra till en minskad fosforförlust (Naturvårdsverket, 2005). Det finns även en del mikroorganismer som kan producera organiska syror som ökar fosfors löslighet genom att syrorna tränger undan fosfat från dess bindningsställen på järn- och aluminiumhydroxider (Naturvårdsverket, 2005). Mikroorganismernas nedbrytning (mineralisering) av organiskt material och upptag av fosfat har stor betydelse för fosforlösligheten, då dessa aktiviteter bidrar till förändringen i tillgång på fosfor i marklösningen genom att frigöra respektive binda in organisk fosfor (Eriksson et al., 2011). Figur 4 sammanfattar hur de olika formerna av fosfor förekommer i marken.



Figur 4. Fosforformer i marken (Bergström et al., 2007).

2.2 Kalkningens effekter

Genom kalkning av jordbruksmark kan man höja dess pH till ett för jordbruket gynnsamt tillstånd. När marken kalkas tillförs kalciumjoner och ett jonbyte sker där kalciumjoner går in och tar vätejoners plats i innerlösningen runt en negativt laddad partikel. Vätejonerna neutraliseras i ytterlösningen av karbonatjoner vilket framgår ur reaktion (4) och (5). Även pH-beroende laddningar på aluminium- och järnhydroxider bidrar med vätejoner som neutraliseras i ytterlösningen.



Begreppet basmättnad är ett procentuellt mått på hur stor andel av den totala mängden utbytbara katjoner i innerlösningen som är baskatjoner. De katjoner som benämns baskatjoner är kalciumjoner, magnesiumjoner, kaliumjoner och natriumjoner. Ju lägre basmättnad desto mer sura katjoner i form av aluminiumjoner och vätejoner finns i innerlösningen, vilket innebär att det vid 100 % basmättnad endast finns baskatjoner i innerlösningen. Ju högre basmättnad desto högre pH har marklösningen, detta på grund av att jonerna i innerlösningen speglar jonerna i ytterlösningen då de står i dynamisk jämvikt (Eriksson et al., 2011).

Enligt det klassiska synsättet på fosforlöslighet är pH 6 till 7 att föredra då det är vid detta pH som fosfat teoretiskt är mest tillgänglig. Kalkningen gynnar även strukturbildningen då kalciumjoner har en utflockande effekt, vilket bidrar till en minskad utlakning av partikulär fosfor. Även mikroorganismer och dagmaskar gynnas av det höjda pH-värdet och deras aktiviteter har positiv effekt på strukturbildningen och mineraliseringen av organisk fosfor (Eriksson et al., 2011). Vid kalkning förbrukas vätejoner, vilket leder till att reaktion (6) kommer att drivas åt höger.



I reaktionen bildas aluminiumhydroxid, vars ytladdning är pH-beroende. I sura och svagt basiska jordar (upp till pH 8) är aluminiumhydroxid positivt nettoladdad och därmed kommer fosfat och andra anjoner attraheras till ytan (Haynes, 1982). När pH-värdet är lägre än 4,5 kommer reaktion (6) att till största del vara förskjuten åt vänster, och aluminiumhydroxid kan lösas upp om den finns i marken (Eriksson et al., 2011). Detta medför att fosfat och andra anjoner som är adsorberade på hydroxiden återigen blir lösliga. Om pH-värdet istället höjs, och jorden innehåller stora mängder löst aluminium, kommer den minskande adsorptionen av fosfat per enhet partikelyta, som följd av ökande pH, att kompenseras av en mer omfattande bildning av aluminiumhydroxider (Haynes, 1982), se reaktion (6). Den totala nettoladdningen kan då fortfarande vara tillräckligt stor för att adsorbera fosfat i en större mängd. Tvärtom gäller att vid pH-ökning med en liten mängd löst aluminium i jorden kommer adsorptionen att minska, och fosforlösligheten att öka.

2.3 Tidigare studier

Studier har visat att styrningen av fosfatlösligheten är något mer komplicerad än ovanstående. I dessa studier har jordprovens pH-värden justerats med hjälp av syra- respektive bastillsats i laboratorium. Devau et al. (2011) studerade en siltig lera hämtad från ett franskt 40-årigt fosforgödslingsförsök, där jordens pH manipulerades med syra- respektive bastillsats i laboratorium för att erhålla pH-intervallet 4 till 8.

Weng et al. (2011) undersökte sex holländska jordar med varierande lerhalt (8-28%) och naturliga pH-värden i intervallet 4,6 till 6,4. Syra respektive bas tillsattes i laboratorium för att erhålla ett pH-intervall mellan 3 och 10. I båda dessa studier har man visat att fosforlösligheten var som lägst vid pH-värden runt 6,0, med undantag för en del jordar som hade lägst fosforlöslighet strax över detta pH (Devau et al., 2011; Weng et al., 2011). Detta skiljer sig från det allmänt utbredda synsättet beskrivet ovan, där fosforlösligheten tvärtom skulle vara som högst vid pH 6-7.

Gustafsson et al. (2012) utförde en studie där även de, i motstridighet mot det allmänna synsättet, påvisade att fosforlösligheten i deras lerjordar var som lägst vid pH 6-7. För sandiga jordar, däremot, fann man däremot inget minimum för fosforlöslighet i det undersökta pH-intervall. Då leriga respektive sandiga jordar uppvisar olika egenskaper inom samma pH-intervall menar författarna att fosforlösligheten delvis skulle kunna bero på markens textur. Studien visade även att lösligheten inte följer samma mönster i långliggande gödslingsförsök som i laborativa försök där fosfor nyligen tillsatts. Den jord som årligen tillförts fosfor i långliggande försök hade lägst fosforlöslighet inom pH-intervallet 6,5 till 7,0, medan den tidigare ogödslade jorden som nyligen tillförts fosfor under ett 6-dagarsförsök i laboratorium hade lägst löslighet vid pH-värden under 5. Denna skillnad tror författarna beror på att fosfor i långliggande försök vid högre pH-värden byggs in i mellanlager av aluminium- och järnhydroxider i lermineral som sedan frigörs när pH sjunker och mineralen vittrar. Detta till skillnad från nyligen applicerad fosfor, där författarna menar att fosfor inte hunnit byggas in i mineral och att adsorptionen av fosfat därför i större utsträckning beror av adsorption till järn- och aluminiumhydroxider som snabbt kan variera med pH (Gustafsson et al., 2012). I studien tillsattes syra respektive bas i laboratorium för att erhålla ett pH inom intervallet 4 och 8.

Även Agbenin (1996) studerade sambandet mellan ändringar i pH och fosforlösligheten. Författaren undersökte tre vittrade nigerianska alfisolers där kaolinit dominerade lerfraktionen. Syra respektive bas tillsattes i laboratorium för att erhålla pH-intervallet 4,5 till 7,0 och fosforlösligheten mättes därefter. Slutsatsen var en minskad fosforlöslighet med ökat pH. Författaren menar att kalcium på något sätt bidrog till den minskade fosforlösligheten. Detta antingen genom co-adsorption mellan kalcium och fosfat, komplexbildning mellan kalcium och fosfat eller utfällning av kalciumfosfater (Agbenin, 1996).

Ett flertal studier har genomförts för att klargöra sambandet mellan fosforlöslighet och kalkning av åkermark. Haynes (1982) utförde en sammanställning av försök i vilka man studerat sambandet mellan fosforlöslighet och kalkning av vittrade sura jordar. Resultatet av sammanställningen var inte entydigt. Författaren noterade att kalkning i tre av försöken ökade och i tre av försöken minskade fosforlösligheten. I två ytterligare försök var fosforlösligheten däremot helt opåverkad av kalkning. I författarens sammanställning framgår dock inte hur fosforlösligheten mätts i de olika försöken. Författaren menar att det

är ett flertal mekanismer som påverkar det komplexa förhållandet mellan kalkning och fosforlöslighet, och kalkningens effekt kommer att bero på den enskilda jordens egenskaper (Haynes, 1982).

Curtin & Syers (2001) studerade sambandet mellan fosforlöslighet och kalkning i sex jordar av olika ursprung och textur. Proverna behandlades i laboratorium genom att tillsätta olika mängder kalk (CaCO_3) för att erhålla olika pH-värden, dock maximalt 6,5. Slutsatsen var att de jordar som studerades i allmänhet fick en lägre fosforlöslighet vid kalkning. Författarna föreslår att detta beror på att kalcium co-adsorberar med fosfor genom att bilda ytkomplex på av författarna ospecificerade partikeltytor. Författarna menar dock att kalkningens påverkan på fosforlöslighet (positiv eller negativ) är svår att förutse, även om jordarna har liknande mineralogi (Curtin & Syers, 2001). Även Sorn-srivichai et al. (1984) kom fram till samma slutsats, det vill säga lägre fosforlöslighet i samband med kalkning (Ca(OH)_2). Författarnas tolkning av resultatet var, till skillnad från Curtin & Syers (2001), att utfällning av kalciumfosfater bidrog till denna minskning i fosforlöslighet. Studien utfördes på två lokaler i Nya Zeeland dels genom kalkning i fält, dels genom kalkning i växthus till pH 8,5. Varierande mängder kalk tillsattes till olika jordprov och resultatet analyserades sex månader senare. Jordproverna som användes i studien utförd av Sorn-srivichai et al. (1984) hade högre koncentrationer av löst kalcium än jordproven i Curtin & Syers (2001) studie (Sorn-srivichai et al., 1984).

Andra effekter kalkning har på fosfortillgång är att det höjda pH-värdet som kalkning medför bidrar till en ökad biologisk aktivitet, och därmed en ökad mineralisering av organisk fosfor som når marklösningen i form av löst fosfat (Condrón et al., 1993). Dessa slutsatser drogs efter en 17 veckor lång laborativ studie, där kalk (Ca(OH)_2) tillsattes i laboratorium, varefter mikroorganismernas respiration användes som mått på den biologiska aktiviteten.

I denna studie undersöks jordprover från två svenska långliggande försök som kalkats regelbundet under flera decennier. Till skillnad från ovan nämnda studier syftar denna studie till att undersöka kalkningens effekter på fosforlöslighet i ett mer långsiktigt perspektiv. Under skakförsöket tillsätts syra respektive bas för att undersöka jordprovets respons på snabba påverkansfaktorer, samtidigt som långsamma påverkansfaktorer (de olika kalk- och gödslingsbehandlingarna) undersöks.

3 Material och metod

Denna studie är en laborativ studie baserad på jordprov hämtade från två svenska långliggande försök som under flera decennier fått olika kalknings- respektive kalknings- och gödslingsbehandlingar. Studien är ett skakförsök där jordprovens pH-värden justerats med tillsats av syra respektive bas. Därefter mättes pH samt lösningens innehåll av löst fosfor, kalcium, aluminium och järn.

3.1 Fältförsöken

Försöken i denna studie baseras på jordprover från två svenska fältstationer. På Röbbäcksdalens försöksstation utanför Umeå finns ett så kallat permanent kalkförsök anlagt 1962. Jordarten är en svagt lerig mo ovanpå en sur alv (Simán, 1985). De behandlingar som utförs är skörderesthantering (återförs respektive återförs inte), tre olika nivåer av PK-gödsling (halv ersättning, hel ersättning eller dubbel ersättning av den fosfor som förs bort med skörden) samt tre olika nivåer av kalkning (okalkat, kalkat till 70 % basmättnad eller kalkat till 100 % basmättnad, med underhållskalkning vart fjärde år). Samtliga kalkningar har gjorts med kalkstensmjöl. Försöksrutorna i Röbbäcksdalen kan därmed få 18 olika behandlingar, som upprepas i tre block. I denna studie har tre behandlingar (nio försöksrutor) valts ut. Skörderesterna har återförts på samtliga utvalda rutor och de har behandlats med hel ersättning PK-gödsel. Det som skiljer de utvalda behandlingarna är kalkningsnivån; okalkad, kalkad till 70 % basmättnad respektive kalkad till 100 % basmättnad. Valda behandlingar och försöksrutor sammanfattas av tabell 2.

Tabell 2. . Valda behandlingar från Röbbäcksdalens försöksstation. Försökets plan-ID är R3-1002 och dess försökskod AC-2-1962.

Kalkningsnivå	Skörderester	Ersättning PK-gödsel	Försöksruta
100 % basmättad	Återförs	Hel ersättning	12, 25, 48
70 % basmättad	Återförs	Hel ersättning	13, 24, 49
Okalkad	Återförs	Hel ersättning	17, 20, 53

Lanna försöksstation utanför Lidköping i Västergötland har två kalk- och fosforförsök anlagda 1936 respektive 1941. Denna studie baseras på jordprov från försöket anlagt 1936. Jordarten på denna lokal är en lättlera till mellanlera ovanpå en alv med styv till mycket styv lera (Ohlsson, 1979). På Lanna har försöksrutorna behandlats med två olika kalkgivor vid försökets början (kalkat med $\text{Ca}(\text{OH})_2$ respektive okalkat), samt två kalkgivor vid ett andra kalkningstillfälle på 70-talet (kalkat med CaO respektive okalkat). Dessa kalkningsbehandlingar har kombinerats med fem olika fosforbehandlingar. I denna studie har fyra behandlingar valts ut. Valda behandlingar och försöksrutor framgår av tabell 3.

Tabell 3. Valda behandlingar från Lanna försöksstation. Försökets plan-ID är R3-1001 och dess försökskod är R-29-1936.

Fosforgödsling	Kalkat första tillfället	Kalkat andra tillfället	Behandlingskod	Försöksruta
Nej	Nej	Nej	111	1, 34
Superfosfat ¹	Nej	Nej	112	2, 35
Nej	Ja ²	Ja ³	221	16, 29
Superfosfat ¹	Ja ²	Ja ³	222	17, 30

¹ 17,5 kg/ha superfosfat (P20) årligen.

² 6 000 kg/ ha CaO , tillförd i form av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (släckt kalk) enligt fältkort.

³ 6 000 kg/ ha CaO , tillförd i form av CaO (bränd kalk) enligt fältkort.

3.2 Skakförsöken

I skakförsöken användes följande kemikalier:

0,03 M NaNO_3	2,549 g NaNO_3 löstes i avjonat vatten och späddes till en liter.
0,03 M HNO_3	En Titrisol-ampull användes för att tillverka en lösning med koncentrationen 1 M. 30 ml av lösningen späddes till 1000 ml 0,03 M HNO_3 .
0,03 M NaOH	Tre Titrisol-ampuller avsedda för koncentrationen 0,1 M användes för att tillverka en liter lösning med koncentrationen 0,3 M. 100 ml av lösningen späddes till 1000 ml 0,03 M NaOH .

Mätkolvar, förrådsflaskor, bägare samt glaspipetter syradiskades över natten och sköljdes i avjonat vatten. Kemikalier framställdes enligt ovan. Jordproverna erhöles lufttorkade, mortlade och siktade genom en 2 mm-sikt från respektive försöksstation. För varje vald försöksruta vägdes 2,00 gram jord upp i vardera åtta centrifugrör för behandling med syra respektive bas enligt A till H nedan. En våg med tre decimalers noggrannhet användes vid vägningen. Mängd lösning tillsattes till centrifugrören enligt tabell 4.

Tabell 4. Mängd tillsats av ingående lösningar till provrören. Total volym i respektive provrör är 30 ml.

Behandling	NaNO ₃ [ml]	HNO ₃ [ml]	NaOH [ml]	H ₂ O (milli-q) [ml]
A	5	5	-	20
B	6	4	-	20
C	7	3	-	20
D	8	2	-	20
E	9	1	-	20
F	10	-	-	20
G	10	-	1	19
H	10	-	2	18

Centrifugrören monterades i en skakmaskin, och skakades horisontellt i rumstemperatur under sju dagar med hastigheten 130 skakningar per minut. Rören centrifugerades sedan under 20 minuter med en hastighet av 3000 rpm. 2 ml lösning överfördes till en provkopp för mätning av pH. En pH-meter med tre decimalers noggrannhet användes vid mätningen. Resterande lösning filtrerades genom ett 0,2 µm filter (Acrodisc® PF sterile syringe filter, F3059-48) och delades upp i två delprov för analys av fosfatfosfor respektive kalcium, aluminium och järn. Molybdatreaktiv fosfatfosfor mättes kolorimetriskt vid 720 nm (FIAstar 5000) enligt SS-EN ISO 6878:2005 med ammoniumheptamolybdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ • 4H₂O). Kalcium, aluminium och järn mättes med ICP-AES (Optima 5300 DV).

3.3 Behandling av data

För de försöksrutor som erhållit samma kalk- respektive kalk- och gödslingsbehandling beräknades, för varje tillsats av syra respektive bas (behandling A till H), medelvärde samt standardavvikelse för koncentration lösligt fosfor, kalcium, aluminium respektive järn samt pH.

3.3.1 Fosforlöslighet som funktion av pH

För att undersöka fosforlösligheten över ett pH-intervall plottades lösningens koncentration av fosfatfosfor mot pH i Microsoft Excel med pH på x-axeln och koncentrationen av fosfatfosfor på y-axeln.

3.3.2 Potentiell utlakning

Under antagandet att all den lösliga fosfatfosfor utlakas skattades en årlig potentiell utlakning per hektar utifrån de jordprov som varken behandlats med syra eller bas (provör F i tabell 4). Dessa kan anses vara opåverkade och kan därmed representera försöksrutans behandling. Den potentiella utlakningen skattades som löst fosfat i det opåverkade röret multiplicerad med avrinningen. Årlig avrinning i Röbbäcksdalen (Umeå) uppskattades till 400 mm/år och i Lanna (Lidköping) uppskattades den till 300 mm/år (SMHI, 2009).

3.3.3 Statistiska analyser

Minitab 16 Statistical Software användes för att undersöka huruvida behandlingarna som utförts i fält påverkat fosfatlösligheten i titrerkurvorna. En ANOVA-analys på 95 procent signifikansnivå utfördes med proceduren "General Linear Model". Loggade uppmätta värden på löst fosfat användes som responsvariabel. Tukey-modellen användes för att gruppera responsvariablerna.

För data från Röbbäcksdalens försöksstation användes pH respektive kalkningsnivå som påverkansfaktorer. De uppmätta pH-värdena delades först in i pH-intervall för att bli jämförbara, då syra- och bastillsatserna inte gav exakt samma pH-värden för de olika kalkningsnivåerna.

För data från Lanna försöksstation användes påverkansfaktorerna pH respektive kalk- och fosforgödslingsnivå. Då de olika gödslings- och kalkningsbehandlingarna vid en given syra/bastillsats (A till H) fick ungefär samma pH-värde (jämför figur 7) jämfördes de uppmätta värdena beroende på vilken syra- eller bastillsats provrutin erhållit.

3.3.4 Visual MINTEQ

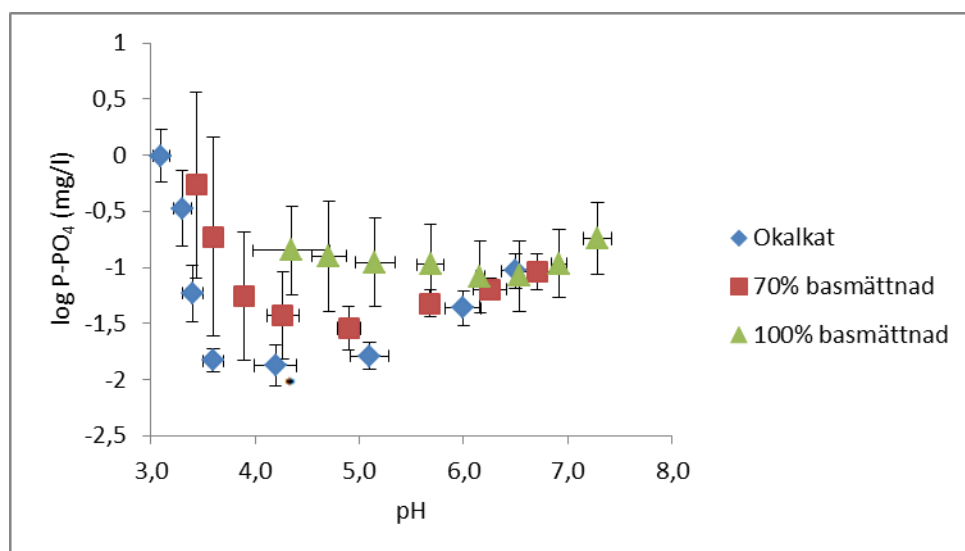
För att undersöka om fosfatjoner i lösningen står i jämvikt med, och därmed begränsas av, något mineral räknades jonaktivitetsprodukter och mättnadsindex för aktuella mineral fram i Visual MINTEQ (Gustafsson, 2010). Värdena för mineralets mättnadsindex fördes sedan in på y-axeln i ett diagram i Microsoft Excel, med pH på x-axeln. Om mättnadsindex är större än noll är lösningen övermättad med avseende på mineralet. Om mättnadsindex däremot är mindre än noll är lösningen undermättad med avseende på mineralet. Ligger de i diagrammet införda värdena i en horisontell linje, det vill säga att de ligger på ett konstant värde, innebär det att jonerna i lösningen står i jämvikt med mineralet i det undersökta pH-intervallet, vilket betyder att mineralet begränsar fosfatlösligheten. De undersökta mineralen var kalciumfosfaterna hydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), amorf $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (' $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (am1)') i Visual MINTEQ), $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ och CaHPO_4 , aluminiumfosfaten variscit ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) samt järnfosfaten strengit ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

4 Resultat

4.1 Röbäcksdalen

4.1.1 Fosforlöslighet som funktion av pH

Fosforlösligheten som en funktion av pH skiljde sig mellan de olika kalkningsnivåerna, se figur 5. Figuren visar medelvärde och standardavvikelse över tre försöksrutor. I de okalkade försöksrutorna var fosforlösligheten lägst vid pH runt 4-5 med ett värde på cirka 0,015 mg fosfatfosfor/l. När försöksrutorna kalkats till 70 % basmättad inträffade den lägsta fosforlösligheten vid ett pH-värde runt 5, och då med ett högre minimum på 0,03 mg P-PO₄/l. Vid 100 % basmättad var pH-värdet för lägsta fosforlöslighet inte lika tydligt, då kurvan var betydligt flackare, men ett svagt minimum kunde utläsas vid ett pH-värde runt 6,0-6,5 (0,1 mg P-PO₄/l).



Figur 5. Fosforlöslighet som funktion av pH i skakförsök med jordprov från Röbäcksdalens försöksstation; medelvärde och standardavvikelse över tre försöksrutor (uppreningar). Värdena är logaritmerade med basen tio. *Medelvärde och standardavvikelse för denna punkt baserat på två av de tre uppreningarna, då den tredje var kraftigt avvikande.

En statistisk analys utfördes på punkterna i pH-intervallet 4 till 6 för att undersöka om behandlingarna var signifikant skilda i intervallet. Den statistiska analysen visade att kalkningens effekt på fosforlöslighet i detta intervall inte var statistiskt signifikant, även om det var nära att så blev fallet (p-värde 0,069).

4.1.2 Potentiell utlakning

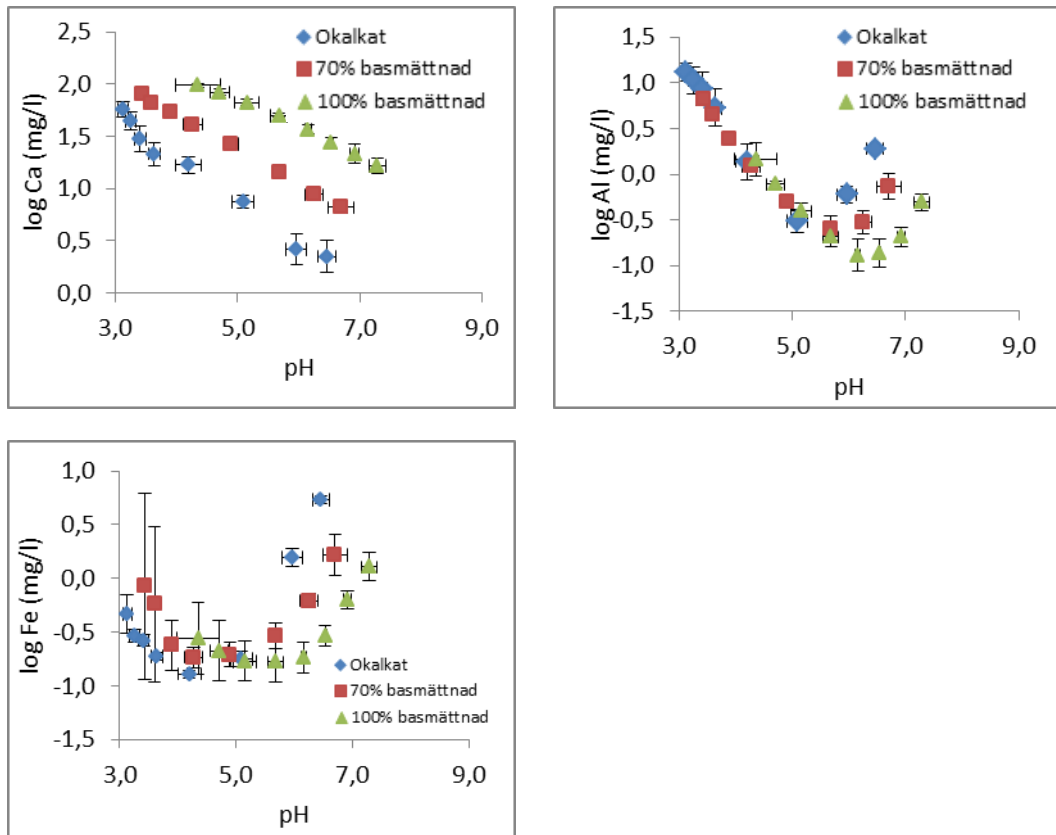
Uppmätt pH och fosforlöslighet i de provrör där jordprovet varken behandlats med syra eller bas (provrör F) framgår i tabell 5. I tabellen framgår den årliga förlusten av fosfor om all den lösliga fosfatfosfor utlakas. Data antyder att kalkning kan öka utlakningen av fosfat, men skillnaden mellan de två kalkningsnivåerna 70 % basmättad samt 100 % basmättad är inte signifikant. Tabellen visar medelvärde \pm standardavvikelse över tre försöksrutor.

Tabell 5. Fosforlöslighet och pH för Röbbäcksdalen i de provrör som varken tillsatts syra eller bas. Den årliga potentiella utlakningen för de olika kalkningsnivåerna visas i tabellen. Värdena är medelvärden \pm standardavvikelsen över tre försöksrutor vilka fått samma behandling. Röbbäcksdalens försöksstation är närbelägen Umeå med en årlig avrinning på 400 mm/år (SMHI, 2009).

Behandling	pH	P-PO ₄ (mg/l)	Potentiell utlakning (g/ha)
Okalkat	5,1 \pm 0,2	0,02 \pm 0,005	70 \pm 20
70% basmättad	5,7 \pm 0,08	0,05 \pm 0,01	200 \pm 50
100 % basmättad	6,5 \pm 0,03	0,1 \pm 0,08	400 \pm 300

4.1.3 Koncentration av löst kalcium, aluminium och järn

Mängd lösligt kalcium ökade med minskat pH vid samtliga kalkningsnivåer. Ju högre ursprunglig kalkningsnivå, desto mer lösligt kalcium vid ett givet pH i provrören. Lösligt aluminium som funktion av pH framgår i figur 6. För okalkade försöksrutor inträffade ett minimum i aluminiumlöslighet vid pH 5. För försöksrutor kalkade till 70 % basmättad inträffade detta minimum runt pH 5,5 och för försöksrutor kalkade till 100 % basmättad inträffade minimum för aluminiumlöslighet vid pH 6. I figur 6 framgår även lösligheten av järn vid olika pH-värden. För okalkade försöksrutor inträffade ett minimum i järnlöslighet vid ett pH-värde runt 4. Med kalkning förflyttades kurvans minimum till högre pH-värden, för att vid kalkning till 100 % basmättad inträffa vid ett pH strax under 6, se figur 6. Figuren visar medelvärde och standardavvikelse över tre försöksrutor.

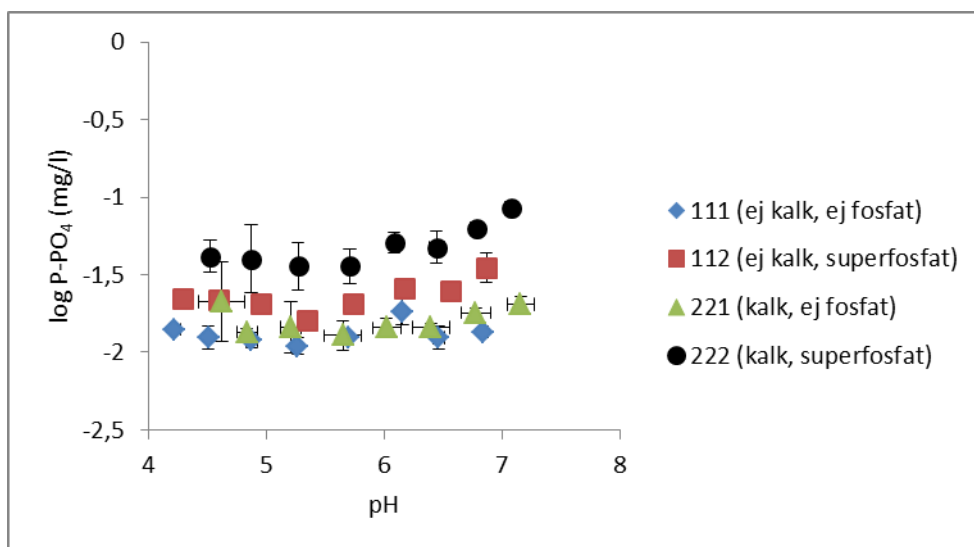


Figur 6. Löslighet av kalcium, aluminium respektive järn som funktion av pH i jord från Röbbäcksdalens försöksstation; medelvärde och standardavvikelse över tre försöksrutor. Värdena är logaritmerade med basen tio.

4.2 Lanna

4.2.1 Fosforlöslighet som funktion av pH

Fosforlöslighet som funktion av pH för de olika behandlingarna på Lanna försöksstation framgår i figur 7. Figuren visar medelvärde och standardavvikelse över två försöksrutor. Försöksrutor som i fältförsöken varken behandlats med kalk eller fosfor (111) uppvisade små variationer i fosforlöslighet med förändrat pH. Försöksrutor som inte kalkats men däremot fosforgödslats (112) följer föregående kurvas form relativt väl, med ett svagt minimum vid pH 5,0-5,5. Försöksrutor som kalkats men inte fosforgödslats (221) uppvisade även de en relativt flack kurva utan tydligt minimum eller maximum. De försöksrutor som var både kalkade och gödslade med superfosfat (222) hade högst fosforlöslighet över hela pH-intervallet, se figur 7. Ett svagt minimum kunde utläsas mellan pH 5 och 6, och sedan ökade fosforlösligheten med ökat pH.



Figur 7. Fosforlöslighet som funktion av pH i skakförsök med jordprov från Lanna försöksstation; medelvärde och standardavvikelse över två försöksrutor (upprepningar). Värdena är logaritmerade med basen tio.

En statistisk analys utfördes för att se om det fanns några skillnader i medeltal i fosforlöslighet mellan de olika behandlingarna i fältförsöket. Den statistiska analysen visade att både kalkning och gödsling i fältförsöket hade signifikant påverkan på fosforlösligheten (p -värde $\leq 0,001$). Enligt gruppering med Tukey-metoden hamnade behandling 222 i en grupp, 112 i en annan, medan 111 och 221 placerades i samma grupp.

4.2.2 Potentiell utlakning

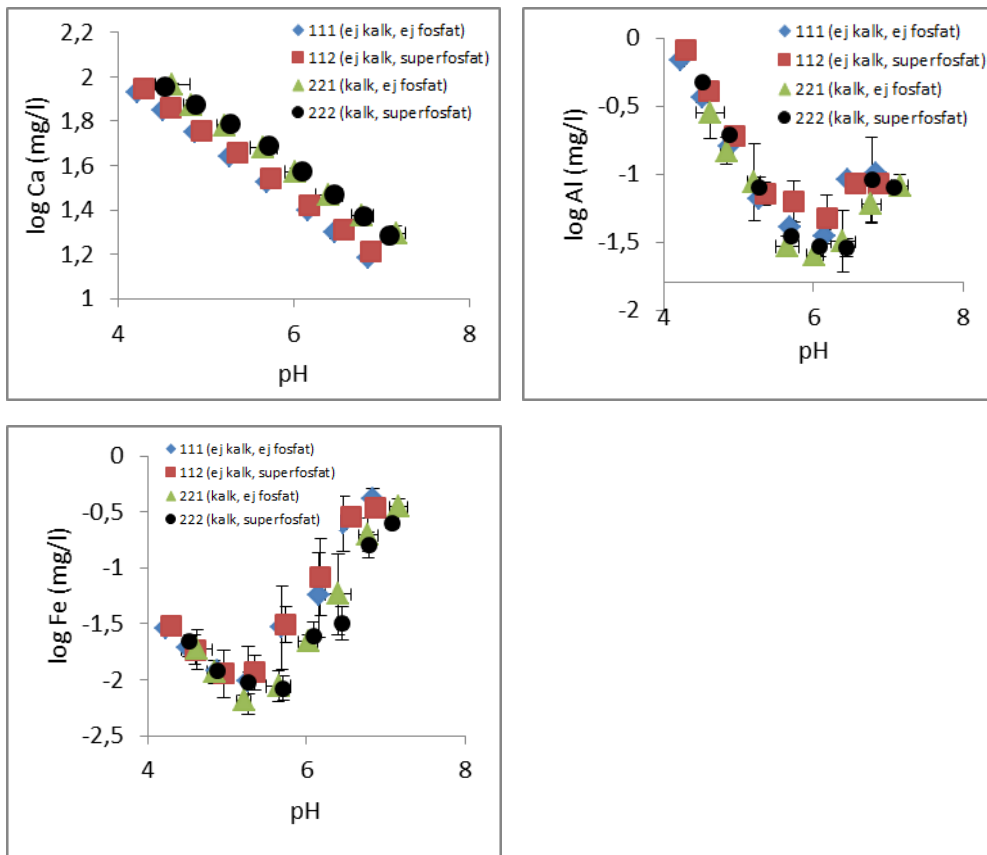
Uppmätt pH och fosforlöslighet i de provrör där jordprovet varken behandlats med syra eller bas (provrör F) framgår i tabell 6. I tabellen framgår den årliga förlusten av fosfor om all den lösliga fosfatfosfor utlakas. Data antyder att utlakningen kan bli störst när försöksrutorna både kalkats och fosforgödslats. Tabellen visar medelvärde \pm standardavvikelse över två försöksrutor.

Tabell 6. Fosforlöslighet och pH för Lanna i de provrör som varken tillsatts syra eller bas. Den årliga potentiella utlakningen för de olika kalkningsnivåerna visas i tabellen. Värden är medelvärden \pm standardavvikelsen över två försöksrutor vilka fått samma behandling. Lanna försöksstation (Lidköping) har en årlig avrinning på 300 mm/år (SMHI, 2009).

Behandling	pH	P-PO ₄ (mg/l)	Potentiell utlakning (g/ha)
111 (ej kalk, ej fosfat)	6,2 \pm 0,01	0,019 \pm 0,004	60 \pm 10
112 (ej kalk, superfosfat)	6,2 \pm 0,01	0,026 \pm 0,002	80 \pm 6
221 (kalk, ej fosfat)	6,4 \pm 0,2	0,015 \pm 0,001	45 \pm 2
222 (kalk, superfosfat)	6,4 \pm 0,06	0,048 \pm 0,011	140 \pm 30

4.2.3 Koncentration av löst kalcium, aluminium och järn

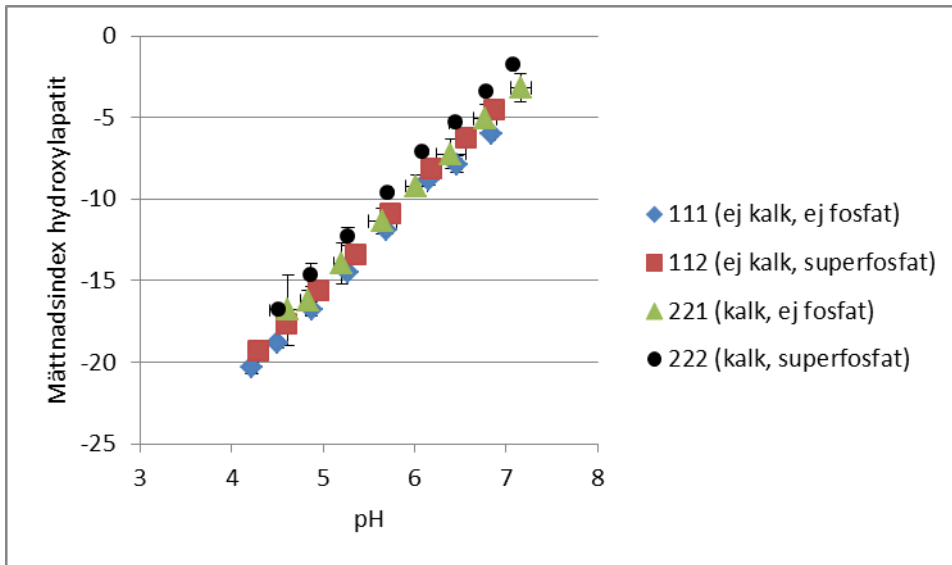
Koncentration löst kalcium och dess pH-beroende för de olika kalk- och fosforgödslingsbehandlingarna på Lanna framgår i figur 8. För samtliga behandlingar ökade kalciumlösligheten med minskande pH. De försöksrutor som behandlats med kalk, både med och utan fosforgödsel, låg vid varje pH-värde på en något högre koncentration löst kalcium än de okalkade. Aluminiumlösligheten minskade med ökande pH till pH 6 för samtliga behandlingar för att sedan öka igen, se figur 8. Lösligheten av järn minskade med ökande pH till pH 5-6 för samtliga behandlingar för att sedan öka igen, se figur 8.



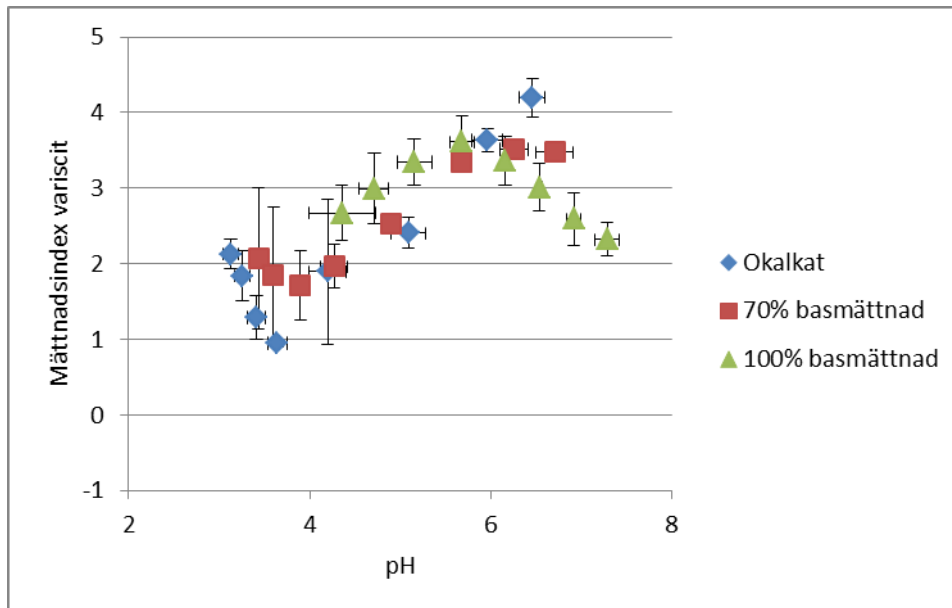
Figur 8. Löslighet av kalcium, aluminium och järn som funktion av pH. Jordprov från Lanna försöksstation; medelvärde och standardavvikelse över två försöksrutor. Värdena är logariterade med basen tio.

4.3 Mättnadsindex för några fosfatmineral

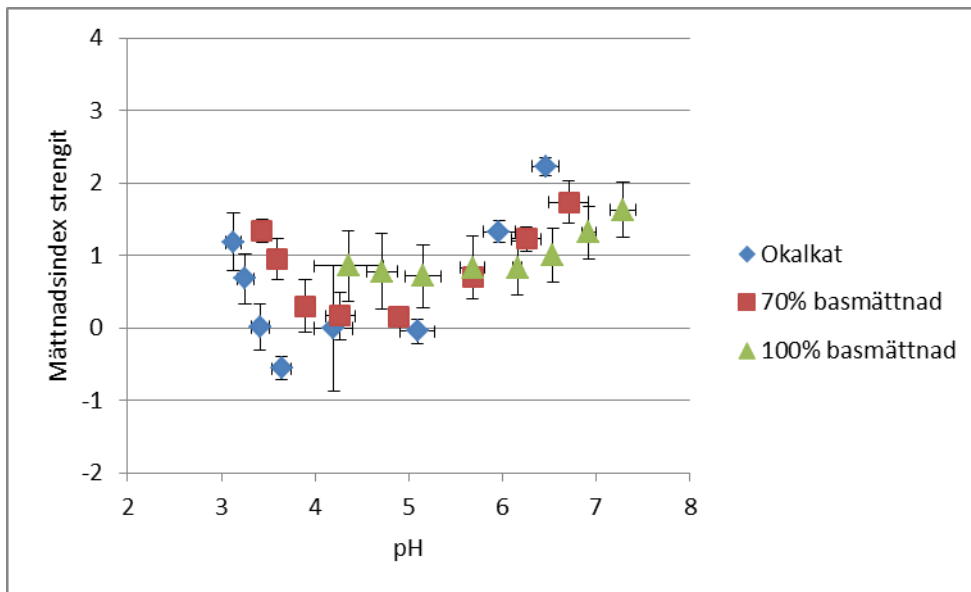
Beräkningen av mättnadsindex med MINTEQ visade att fosforlösligheten inte kontrollerades av jämvikt med något av de testade mineralen: kalciumfosfaterna hydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), amorf $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ och CaHPO_4 , aluminiumfosfaten variscit ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) och järnfosfaten strengit ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Detta gäller samtliga jordprover från både Röbbäcksdalen och Lanna. Frånvaron av jämvikt kan utläsas ur figurerna 9 till 11, då värdena inte ligger i en horisontell linje. Endast utvalda diagram visas.



Figur 9. Mättnadsindex för hydroxylapatit (kalciumfosfat) i jord från Lanna försöksstation; medelvärde och standardavvikelse över två försöksrutor (upprepningar). Figuren visar att lösningarna var undermättade med avseende på hydroxylapatit, men ju högre pH desto närmare mättnad närmade sig mineralet. Då värdena inte ligger i en horisontell linje var det inte hydroxylapatit som kontrollerade fosforlösligheten.



Figur 10. Mättnadsindex för variscit (aluminiumfosfat) beroende av pH i jord från Röbbäcksdalen; medelvärde och standardavvikelse över tre försöksrutor. Diagrammet visar att lösningarna var övermättade med avseende på variscit. Diagrammet visar dock att mineralet inte kontrollerade fosforlösligheten, då värdena inte ligger i en horisontell linje.



Figur 11. Mättnadsindex för strengit (järnfosfat) beroende av pH i jord från Rönkäsdalen; medelvärde och standardavvikelse över tre försöksrutor. Lösningarna var delvis övermättade med avseende på strengit. Värdena ligger inte i en horisontell linje, vilket innebär att strengit inte kontrollerade fosforlösligheten i jordproven.

5 Diskussion

5.1 Fosforlöslighet som funktion av pH

I Rönnebydalen varierade minimum i fosforlöslighet med kalkningsnivå. Vid pH under 3,5 var fosfaten mer löslig ju mindre kalkgivan varit. Detta kan bero på att aluminiumhydroxider löstes upp vid dessa pH-värden, vilket frigjorde adsorberat fosfat. De försöksrutorna som fått störst kalkgiva i fält nådde inte ner till dessa pH-värden. Om pH genom syratillsats hade sänkts ytterligare i dessa jordprov finns möjligheten att även deras kurva följt samma mönster som de andra vid pH-värden under 4. I pH-intervallet 4,3-5,7 ökade fosfatlösligheten med ökad kalkningsnivå, för att vid pH-värden över 6 vara ungefär lika oavsett kalkningsnivå. Den ökade fosforlösligheten i pH-intervallet 4,3-5,7 antyder att en större kalkgiva ger högre fosforlöslighet. Den statistiska analysen visade dock att skillnaden i fosforlöslighet mellan de tre kalkningsnivåerna inte var signifikant (p-värde 0,069). Den statistiska analysen baserades på 6 frihetsgrader. Med fler replikat av försöken, vilket innebär fler frihetsgrader, hade resultatet möjligtvis blivit annorlunda.

I jord från Lanna försöksstation blev det ingen skillnad i fosforlöslighet om man kalkade eller inte kalkade ogödslade försöksrutorna, se figur 7. Fosforgödsling ökade däremot fosforlösligheten, oavsett om jorden kalkats eller inte. Bland gödslade försöksrutorna ökade fosforlösligheten allra mest vid samtliga pH-värden om också kalkning genomförts.

Eftersom fosforlösligheten som funktion av pH skiljde sig mellan jord från Lanna respektive Rönnebydalen går det inte att generellt säga hur kalkning påverkar fosfatlösligheten. Detta var även slutsatsen i en del tidigare studier inom området (Curtin & Syers 2001; Haynes 1982). Vilken effekt kalkning får kan bero på skillnader i jordens textur och egenskaper på de lokaler som studerats. En annan faktor som kan spela in är hur ofta kalkning utförts. I Lanna har man endast kalkat två gånger (en gång på 1930-talet samt en gång på 1970-talet), medan man i Rönnebydalen underhållskalkat vart fjärde år. Trots att kalkningens effekt på pH till större delen klingat av på Lanna, har kalkningen gett en

bestående höjning av fosforlösligheten i de gödslade försöksrutorna, vid varje givet pH, se figur 7. Det är alltså inte pH-höjningen i sig som orsakar den ökade lösligheten. Resultatet antyder snarare att kalkningen medfört ett annat sätt för den tillförda fosfatfosfor att bindas och frigöras. En möjlighet är att fosfatjonens reaktioner med kalcium påverkar fosforlösligheten. Curtin & Syers (2001) utförde en studie av kalkningens påverkan på fosforlöslighet där slutsatsen drogs att co-adsorption med kalcium till av författarna ospecifiserade partikelytor var orsaken till den minskade fosforlösligheten. Även Agbenin (1996) visade att kalcium påverkade fosforlösligheten, i detta fall genom minskad löslighet. Då fosforlösligheten i denna studie i motsats till dessa tidigare studier ökar vid kalktillsats, kan frågan ställas om kalcium på något sätt även kan bidra till en ökad löslighet av fosfor.

Genom att studera mineralens mättnadsindex över pH-intervallet kan slutsatsen dras att inget av de studerade fosfatmineralen kontrollerade fosforlösligheten i jord från vare sig Röbbäcksdalens eller Lanna försöksstation. Vid studier av mättnadsindex för hydroxylapatit, se figur 9, och övriga kalciumfosfater noterades att samtliga mättnadsindex låg i relativt räta linjer, dock inte horisontella. Kurvorna för kalciumfosfaterna skiljde sig något i lutning, vilket innebär att man eventuellt kan hitta ett stökiometriskt förhållande mellan fosfor och kalcium där värdena blir horisontella och därmed kunna hitta ett kalciumfosfat, eller en möjlig co-adsorptionsmekanism, som är begränsande för fosforlösligheten.

Vid pH-värden under 4,5 verkar främst aluminiumhydroxider, och vid lägre pH-värden eventuellt även järnhydroxider, spela en viktig roll gällande fosfortillgängligheten. I jord från Röbbäcksdalen ökar lösligheten av fosfor vid dessa låga pH-värden, se figur 5, samtidigt som lösligheten av aluminium och till viss del järn ökar, se figur 6. Detta beror antagligen på att hydroxiderna löses upp vid dessa låga pH-värden (Eriksson et al., 2011).

5.2 Potentiell utlakning

I skatningen av den potentiella utlakningen, under antagandet att all fosfat som finns i lösning i de opåverkade jordproven (som inte pH-justerats genom tillsatts syra eller bas) kan komma att utlakas, antyder data att den potentiella utlakningen kan ha ökat efter kalkning i Röbbäcksdalen. Det är dock ingen påtaglig skillnad mellan de två kalkningsnivåerna 70 % basmättnad och 100 % basmättnad. Försöksrutorna på Lanna försöksstation uppvisar ingen skillnad i potentiell utlakning mellan kalkade och okalkade rutorna utan fosforgödsling, men däremot finns en skillnad i utlakningspotential mellan kalkade och okalkade försöksrutorna som har gödslats. Där ökar utlakningen med kalktillsats.

Kalkning i kombination med gödsling medför med andra ord en ökad fosforlöslighet och därmed en ökad potentiell utlakning. Om försöksrutorna däremot inte har gödslats varken ökar eller minskar fosforlösligheten med kalkning.

En ökad fosfatlöslighet med ökat pH har i tidigare studier visats bero på ökad mineralisering av organisk fosfor (Condrón et al., 1993), samt en minskad positiv ytladdning, vilket medför desorption av fosfatjoner (Haynes, 1982). Detta skulle ge en ökning av fosfatlöslighet vid högre pH-värden, som var fallet i jord från Röbbäcksdalen. Kalkning av försöken i Röbbäcksdalen medförde en ökning i pH-värde på cirka 1,5 pH-enheter, se tabell 5, samtidigt som lösligheten av fosfat ökade. Det ökade pH-värdet som kalkningen medförde skulle med andra ord kunna innebära ökad mineralisering och minskad positiv ytladdning, vilket skulle kunna bidra till ökad fosforutlakning i Röbbäcksdalen.

Fosforlösligheten, och därmed även den potentiella utlakningen, i de opåverkade jordproven från Lanna försöksstation ter sig något annorlunda. Tabell 6 visar att det inte återstår någon större skillnad i pH vilken behandling försöksrutan än fått. Lösligheten av fosfor ökar med gödsling, men den ökar ytterligare vid kalkning. Detta resultat visar med andra ord att kalkningen kan ha gett större utlakning även på Lanna.

I uträkningen av den potentiella utlakningen har det inte tagits hänsyn till växternas troliga upptag. Växternas upptag hade troligen minskat koncentrationen av löst fosfor, hur mycket beror på växtsäsong och gröda.

5.3 Löslighet av kalcium, aluminium och järn

Lösligheten av kalcium ökade med minskande pH, se figur 6 och 8. Den ökade lösligheten av kalcium vid lägre pH-värden beror på att vätejoner tillsatts i de sura provrören. Ett katjonbyte skedde, då två vätejoner på grund av hög koncentration bytte plats med en på partikelytan adsorberad kalciumjon, vilken hamnade i jämviktslösningen. När pH sjunker ytterligare kan även lösta aluminiumjoner bidra till förträngning av kalciumjoner från partikelytan, då på grund av aluminiumjonens mer positiva laddning. I jordprov från försöksrutor där kalk tillsatts gick det åt mer syra för att nå ett givet pH. Därmed blev koncentrationen löst kalcium som funktion av pH högre. Detta är fallet för både Lanna och Röbbäcksdalen, men ökningen var tydligast i jord från Röbbäcksdalen, där kalkade försöksrutor blivit kalkade oftare. Detta medför att pH-skillnaden mellan kalkade och okalkade försöksrutor var betydligt större än för rutorna på Lanna försöksstation.

Lösligheten av aluminium var i jord från båda försöksstationerna högst vid låga pH-värden, se figur 6 och 8. Detta beror på att vid lägre pH-värden löses aluminiumhydroxider upp och koncentrationen av lösta aluminiumjoner ökar. Lösligheten av aluminium skulle därefter förväntas minska med ökande pH, eftersom alltmer aluminium skulle fällas ut som hydroxider ju högre pH-värdet blir. Så är inte fallet i denna studie, då lösligheten minskar ner till pH 5 och sedan ökar igen. Detta beror på att ju mer basiskt provet blir, desto mer organiskt material går i lösning. Aluminium kan komplexbinda till organiskt material, och frigörs när det organiska materialets löslighet ökar vid högre pH. Detta märktes på provlösningarna då de blev mörkare till färgen ju mer bas som tillsatts, samtidigt som de

blev svårare att filtrera. Av samma anledning som beskrivits ovan ser vi liknande mönster i figurerna med järnlöslighet.

5.4 Eventuella felkällor

Skillnader mellan försöksrutor med samma behandling visas av standardavvikelsen i diagrammen. Denna variation är en kombinerad effekt av dels otillräcklig omrörning av de erhållna jordproverna vid uppvägningen, dels rumsliga variationer i fält. På försöksstationen togs tio jordprov från varje försöksruta, vilka blandades för att representera rutan. Lokala skillnader mellan blocken i försöken har sannolikt bidragit till något varierande koncentrationer i rutor som ska representera samma behandling.

6 Slutsatser

De två långliggande försöken uppvisade skillnader i fosforlöslighet. I jord från Röbbäcksdalen, som enbart hade gödslade försöksrutor, kunde inga signifikanta skillnader i fosforlöslighet påvisas. Jord från Lanna uppvisade en ökning i fosforlöslighet i gödslade försöksrutor över hela det undersökta pH-intervallet (pH ~ 4-7). Lösligheten ökade ytterligare i varje givet pH vid kalkning därtill.

Den potentiella utlakningen ökade när försöksrutan var gödslad och hade kalkats. Om försöksrutan var ogödslad hade kalkning ingen effekt på fosforutlakningen.

Kalkning verkar med andra ord medföra en ökad fosforlöslighet, i alla fall när fosforgödsel tillsatts. Då fosforlösligheten efter kalkning ökade vid ett givet pH, var det inte pH-höjningen i sig som orsakade den ökade lösligheten. Resultatet tyder snarare på att kalkningen medfört ett annat sätt för den tillförda fosfatfosfor att bindas och frigöras.

Fortsatta studier inom området bör inrikta sig på hur kalkningen kan bidra till detta annorlunda sätt för tillförd fosfor att bindas in och lösas.

För att till fullo kunna förklara resultatet bör markens innehåll av olika kemiska former av fosfat, innan och efter kalkning, klarläggas. I kommande studier bör även ogödslade provrutor inkluderas för samtliga försökslokaler, för att klargöra om förändrad fosforlöslighet endast gäller vid samtidig fosforgödsling.

Referenslista

- Agbenin, J.O., 1996. Phosphorus sorption by three cultivated savanna alfisols as influenced by pH. *Fertilizer Research* 44, 107-112.
- Bergström, L., Djodjic, F., Kirchmann, H., Nilsson, I., Ulén, B., 2007. Fosfor från jordbruksmark till vatten - tillstånd, flöden och motåtgärder i ett nordiskt perspektiv. Uppsala: Sveriges lantbruksuniversitet. Rapport: MAT21 nr 2/2007. ISBN: 978-91-576-7201-8.
- Bergström, L., Linder, J. & Andersson, R., 2008. Fosforförluster från jordbruksmark - vad kan vi göra för att minska problemet? Jönköping: Jordbruksverket. Rapport JO08:27. ISSN: 1102-8025.
- Boesch, D., Hecky, R., O'melia, C., Schindler, D., Seitzinger, S., 2006. Eutrophication of Swedish seas. Stockholm: Naturvårdsverket. Rapport 5509. ISBN: 91-620-5509-7.
- Condon, L. M., Tiessen, H., Trasar-Cepeda, C., Moir, J.O., Stewart, J.W.B., 1993. Effects of liming on organic matter decomposition and phosphorus extractability in an acid humic Ranker soil from northwest Spain. *Biology and Fertility of Soils* 15, 279-284.
- Curtin, D. & Syers, J., 2001. Lime-induced changes in indices of soil phosphate availability. *Soil Science Society of America Journal* 65, 147-152.
- Devau, N., Hinsinger, P., Le Cadre, E., Colomb, B., Gérard, F., 2011. Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 2980-2996.
- Eriksson, J., Dahlin, S., Nilsson, I. & Simonsson, M., 2011. *Marklära*, 2 uppl. Lund: Studentlitteratur. ISBN: 978-91-44-06920-3.
- Fölster, J. & Futter, M., 2011. Bedömning av andelen övergödda sjöar i Sverige - en utvärdering av bedömningsgrunder för totalfosfor. Uppsala: Institutionen för vatten och miljö, SLU. Rapport 2011:7.
- Gustafsson, J., 2010. Visual MINTEQ, ver 3.0. [Online]
Tillgänglig: <http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/Vminteq/index.html>
[Använd 2013].

- Gustafsson, J. P., Mwamila, L. B. & Kergoat, K., 2012. The pH dependence of phosphate sorption and desorption in Swedish agricultural soils. *Geoderma* 189-190, 304-311.
- Havs- och vattenmyndigheten, 2012. Övergödning. [Online]
Tillgänglig: <https://www.havochvatten.se/Kunskap-om-vara-vatten/miljohot/overgodning.html>
[Använd 15 april 2013].
- Havs- och vattenmyndigheten, 2013. Vattendirektivet - utgångspunkt för vattenförvaltningen. [Online]
Tillgänglig: <https://www.havochvatten.se/miljopolitik-och-lagar/forvaltning-av-sveriges-vatten/vattendirektivet.html>
[Använd 22 april 2013].
- Haynes, R., 1982. Effects of liming on phosphate availability in acid soils. *Plant and Soil* 68, 289-308.
- Helsinki Commission, 2009. HELCOM Baltic Sea Action Plan. [Online]
Tillgänglig: http://www.helcom.fi/BSAP/en_GB/intro/
[Använd 23 april 2013].
- Jordbruksverket, 2013. Jordbruket och övergödningen av havet. [Online]
Tillgänglig:
<http://www.jordbruksverket.se/amnesomraden/miljoklimat/ingenovergodning/jordbruketochovergodningen.4.4b00b7db11efe58e66b80001608.html>
[Använd 16 april 2013].
- Miljömålens hemsida, 2012. Miljömålssystemets historia. [Online]
Tillgänglig: <http://www.miljomal.nu/sv/Miljomalen/Miljomalssystemets-historia/>
[Använd 16 april 2013].
- Miljömålsrådet, 2009. Miljömålen i halvtid, de Facto 2009, Stockholm: Naturvårdsverket. ISBN: 978-91-620-1272-4.
- Naturvårdsverket, 2005. Fosforförluster från mark och vatten - Identifikation av kritiska källor och möjliga motåtgärder. Stockholm: Naturvårdsverket. ISBN: 91-620-5507-0.
- Ohlsson, S., 1979. De mångåriga försöken på Lanna. *Skogs- o. Lantbr.-akad. Tidskr. Suppl.* 13, 17-26.
- Simán, G., 1985. Mark- och skördeeffekter i de permanenta kalkningsförsöken under en 20-årsperiod, 1962-1982. Uppsala: Institutionen för markvetenskap, Sveriges Lantbruksuniversitet. Rapport 165. ISBN: 91-576-2509-3.
- SMHI, 2009. Normal årsavrinning. [Online]
Tillgänglig: <http://www.smhi.se/klimatdata/hydrologi/Vattenforing/normal-arsavrinning-1.7967>
[Använd 24 maj 2013].

Sorn-srivichai, P., Tillman, R. W., Syers, J. K. & Cornforth, I. S., 1984. The effect of soil pH on Olsen bicarbonate phosphate values. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 35, 257-264.

Vattenmyndigheterna, 2013. Vattenförvaltningens mål. [Online]
Tillgänglig: <http://www.vattenmyndigheterna.se/Sv/om-vattenmyndigheterna/vattenforvaltningens-mal/Pages/default.aspx>
[Använd 23 april 2013].

Weng, L., Vega, F. A. & Van Riemsdijk, W. H., 2011. Competitive and synergistic effects in pH dependent phosphate adsorption in soils: LCD modeling. *Environmental Science and Technology* 45, 8420-8428.