

Organogene lavbundsJORde – Fosforstatus, binding og tabsrisiko

Charlotte Kjærgaard

**Intern afrapportering af delprojekt under VMPIII
Udpegning af risikoområder for fosfortab til overfladevand**

**Institut for Jordbrugsproduktion og Miljø
Det Jordbrugsvidenskabelige fakultet
Aarhus Universitet**

Februar 2007

Baggrund

Hovedparten af fosfortabet fra landbrugsjord er knyttet til en mindre del af landbrugsarealet – risikoarealer – der er karakteriseret ved en høj risiko for fosforfrigivelse kombineret med en effektiv transportvej til en nærliggende vandrecipient. Lavbundslande udgør grænsefladearealer mellem højbundslande og det nærliggende vandmiljø. Dyrkede lavbundslande er typisk afvandede enten via rødræn, grøfter eller afvandingsskanaler, hvilket muliggør hurtig transport af næringsstoffer, herunder fosfor til den nærliggende recipient. Risikoen for fosfortab fra lavbundslande er således i høj grad bestemt af jordens fosforbindingsegenskaber samt de faktorer, der kontrollerer fosforfrigivelsen. Vidensgrundlaget omkring fosforstatus, fosforbinding og frigivelse i danske lavbundstyper er meget ringe og der fandtes forud for dette projekt ingen systematiske undersøgelser af danske lavbundstypers fosforbindingsegenskaber. I forbindelse med udvikling af et P-index til udpegning af risikoområder for fosfortab til overfladevand er der således behov for en systematisk analyse af danske lavbundstypers fosforstatus og bindingsegenskaber samt identifikation af nøgle parametre der kunne danne grundlag for kortlægning og/eller estimering af fosforbindingskapacitet og fosfortabsrisiko.

Formål

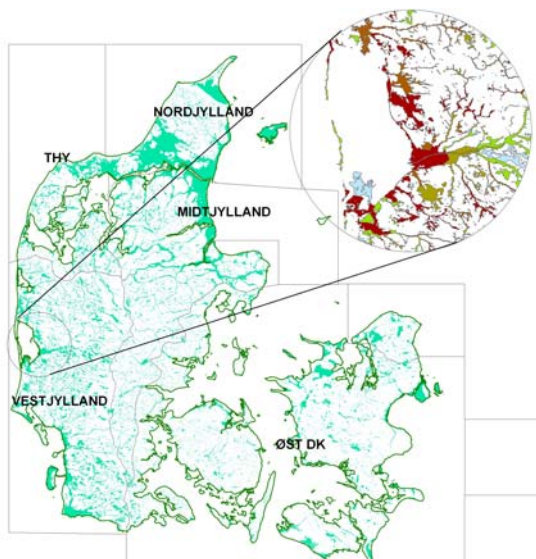
Det overordnede formål med dette delprojekt er at øge vidensgrundlaget omkring danske lavbundstypers fosforstatus, fosforbindingsegenskaber og fosfortabsrisiko, mere konkret:

- at undersøge muligheden for at typeinddele og kortlægge lavbundslande efter geologiske nøgleparametre, der kan anvendes til differentiering i forhold til fosforbindingsegenskaber.
- at der på basis af forskellige ekstraktionsmetoder foretages en vurdering af hvilke parametre, der bør danne grundlag for kvantificering af organogene lavbundslandes fosforstatus og bindingsegenskaber.
- at der på basis af typeinddelingen foretages systematiske undersøgelser af repræsentative danske lavbundstypers fosforstatus og fosforbindingsegenskaber, samt vurdering af parametre der kan anvendes i forbindelse med vurdering af tabsrisiko.
- at belyse muligheden for at de opnåede resultater kan indgå i et P-index.

Metode

Udredning vedrørende danske lavbundstyper

Det samlede kortlagte danske lavbundsareal er opgjort til ca. 750.000 ha, hvoraf ca. 450.000 ha udnyttes til landbrug. I forbindelse med det indledende arbejde blev der foretaget en typeinddeling af lavbundsjorde efter georegion, jordklasse, kvartærgeologi og okkerklasse. Udredningen blev baseret på eksisterende jordbunds- og geologiske kort (Olesen, 2007). Det efterfølgende eksperimentelle arbejde blev begrænset til organogene jordarter der samlet udgør 136.000 ha af det dyrkede lavbundsareal (Figur 1, Tabel 1).



Figur 1. Kort over det danske areal med dyrkede organogene lavbundslande (blågrønne arealer). Kortudsnit viser opdeling i okkerklasser.

Table 1. Inddeling af organogene lavbundsarealer i georegioner og okkerklasser (Mod. eft. Olesen, 2007).

Georegion	Okkerklasse I ha	Okkerklasse IV ha	Total Areal ha
Thy	4700	2400	9400
Nord	3700	6100	15.800
Vest	18.900	12.300	44.400
Midt	10.600	21.700	42.100
Østjylland	1400	2900	5900
ØstØerne	ND†	ND	17.900

† ND: Ikke okkerklassificerede arealer.

Opdeling i forhold til kvartærgeologi viste at de dominerende jordtyper er hhv. Ferskvandstørv (Ft) 53.700 ha (kortlægning 1:25.000), Ferskvandtørv medtaget under ferskvandsaflejringer (Fs) 21.200 ha (kortlægning 1:200.000), Ferskvandsgytje (Fp) 14.300 ha (1:25.000) og Saltvandssand (Hs) 10.100 ha (kortlægning 1:200.000) (Olesen, 2007).

Prøveudtagning fra repræsentative organogene lavbundstyper

På grundlag af udredningen og kortlægningen blev der udvalgt i alt 59 markblokke arealmæssigt fordelt på 192 lodsejere i fem georegioner, hhv. Nord, Østjylland, Midt, Vest samt en underopdeling af georegion Vest i Syd. Ved udvælgelsen blev der prioriteret større sammenhængende vandløbsnære arealer blandt de tre arealmæssigt dominerende organogene lavbundstyper, hhv. ferskvandstørv (Ft), ferskvandssand (Fs) og ferskvandsgytje (Fp). Blandt disse blev der, hvor det var muligt, for hver kombination af georegion og kvartærgeologi udvalgt markblokke med henholdsvis okkerklasse I og IV. Ved alle undersøgte lokaliteter blev der foretaget profilbeskrivelser (data ikke vist) og der blev udtaget prøver med volumenbor (Undisturbed Liner Sampler 04.15.SB, Eijkelkamp) og jordspyd fra 3 eller 4 dybder afhængigt af grundvandsspejlet. Prøverne er udtaget lokalt efter GPS-koordinat registreret i okkerdatabasen (1 jordprøve repræsenterer fem stik med jordspyd indenfor en radius på max 25 m fra koordinatpunktet) med henblik på at repræsentere jordtypen som beskrevet i okkerdatabasen. Prøven repræsenterer således ikke nødvendigvis jordtypen på markblokskala. Variationen på markblokskala er ikke belyst i dette projekt. Mange lokaliteter i georegion Østjylland blev fravalgt da det drejede sig om marker der ofte havde en arealmæssig meget ringe udbredelse, og som i denne georegion oftest var taget ud af drift da reduceret/manglende grødeskæring i mindre ådale havde umuliggjort effektiv dræning og dyrkning. Flere af disse arealer var ligeledes SFL, VMPII eller brak. Andre lokaliteter blev fravalgt da der grundet oxidation af tørv ikke længere var tale om organogen jord. I alt blev der fra de 59 markblokke udtaget 110 prøver fra 30 lokaliteter i 3 eller 4 dybder (0-25 cm, 25-50 cm, 50-75 cm, 75-100 cm).

Laboratorieanalyser

Der er gennemført et omfattende analyseprogram med det formål at belyse fosforstatus og fosforbindingsegenskaber i organogene jorde. På samtlige udtagne prøver er der foretaget tørstof og volumenvægtsbestemmelse, glødetab, pH og total P (TP) umiddelbart efter prøveudtagning.

Tørstofindhold blev bestemt ved ovntørring ved 105°C. Volumenvægten blev beregnet som tørstofindhold divideret med prøvevolumen. Glødetabet blev bestemt ved forbrænding af den ovntørre prøve i muffelovn ved 550°C til konstant vægt. Glødetabet er angivet som % af tørstofindholdet. pH blev bestemt i demineraliseret vand i en 1:10 jord:vand suspension. pH blev målt på markfugtige prøver umiddelbart efter tilsætning af demineraliseret vand og yderligere efter pH var stabiliseret. Tørrede og formalede jordprøver blev brugt til analyse af TP. På udvalgte tørrede og formalede prøver blev der ved ammonium oxalat-ekstraktion (Wageningen Universiteit) foretaget bestemmelse af amorfe/dårligt krystallinske Fe- og Al-oxider samt P associeret til disse oxider Fe_{ox} , Al_{ox} og P_{ox} . Ammonium oxalat ekstraktionen antages generelt at være selektiv overfor dårligt krystallinske oxider. På udvalgte markfugtige prøver er der foretaget en sekventiel P-fraktionering som beskrevet af Paludan og Jensen (1995) med den undtagelse af residualfraktionen ikke er bestemt eksperimentelt. Fraktioneringsmetoden er en modificeret udgave af metoden beskrevet af Psenner og Pucsko (1988) og Jensen og Thamdrup (1993). Den modificerede metode involverer ekstraktion af hhv. vandekstraherbart-P, bicarbonate-dithionite (BD) ekstraherbart P, NaOH-ekstraherbart P herunder isolering af P associeret med humussyrer, og endelig HCl-ekstraherbart P (Paludan og Jensen, 1995). Detaljeret metodebeskrivelse fremgår af Paludan og Jensen (1995). På et større antal markfugtige prøver er der lavet en parallel bestemmelse af bicarbonate-dithionite (BD) ekstraherbart Fe_{BD} og P_{BD} , og citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) ekstraherbart Fe_{CBD} og P_{CBD} . Disse ekstraktioner følger begge den i Jensen & Thamdrup (1993) beskrevne procedure for BD-ekstraktion i trin 2. Metodisk er BD-ekstraktionen ofte blevet brugt i forbindelse med sekventiel P-fraktionering hvor puljen af P bundet til den reductive jernfraktion ønskes bestemt (Paludan og Jensen, 1995). Ekstraktion med CBD regnes generelt for at være effektivt i forhold til at ekstrahere det totale Fe-oxidindhold både krystallinske og ikke-krystallinske former, mens CBD-ekstraktion er mindre effektiv og ikke veldefineret i forhold til Al-oxider (cf. Pant et al., 2002).

Der er i forbindelse med et associeret projekt foretaget en undersøgelse af fosforfrigivelses-potentialet under våde anaerobe forhold. Fosforfrigivelsespotentialet blev bestemt ved batch-release studier hvor fugtige jordprøver tilsat demineraliseret vand blev inkuberet i diffusionstøtte centrifugeglas ved et jord:væske-forhold på 1:10. Jordprøverne blev indledningvist rystet horisontalt én time og henstod herefter i mørke ved 10°C indtil prøveudtagning. Forsøget forløb over 100 dage med udtagningsdag 0, 7, 14, 30, 50 og 100. Ved hver udtagningsdag blev der for hver jordprøve udtaget to gentagelser. Prøverne blev centrifugeret ved 5000 g i 20 min ved 10°C, og supernatanten blev afpipetteret til umiddelbar bestemmelse af pH og molybdat reaktivt P (MRP), samt total-P (TP) og total-Fe (Fe_{tot}) efter destruktion.

Statistisk analyse

Sammenhængen mellem geologiske parametre og variable relateret til fosforbindingsegenskaber blev analyseret statistisk ved en mixed model (SAS). For hver variabel er der lavet syv analyser, der indeholder følgende systematiske effekter:

1. Georegion og Profildybde
2. Jordart og Profildybde
3. Okkertype og Profildybde
4. Jordart, Okker og Profildybde
5. Georegion, Okker og Profildybde
6. Georegion, Jordart og Profildybde
7. Georegion, Jordart, Okker og Profildybde

Alle analyser indeholder tilfældig effekt af borehul og enkeltobservation. Model 7 beskrives matematisk ved:

$$Y_{bgjop} = \mu + \alpha_g + \beta_j + \gamma_o + \delta_p + A_b + E_{gjob}$$

hvor

Y_{bgjop} er observationen fra dybde p i borehul b , som fandtes i georegion g med jordart j og okkertype o . μ , α_g , β_j , γ_o og δ_p er de systematiske effekter af hhv. niveau, georegion, jordart, okkertype og profildybde

A_b og E_{gjob} er de tilfældige effekter af borehul og den enkelte observation. Disse antages begge

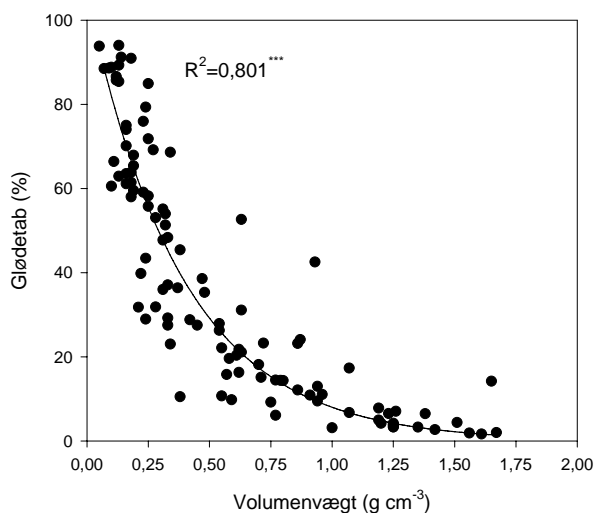
indbyrdes uafhængige og normalfordelte med middelværdien nul og varianser hhv. σ_A^2 og σ_E^2

Det matematiske udtryk for model 1-6 kan fås ved at fjerne de effekter, som ikke bliver benyttet. For at få varianshomogenitet blev variablene TP, Al_{ox} , Fe_{ox} , Fe_{BD} og Fe_{CBD} log-transformerede før analysen blev udført.

Resultater

Generel karakteristik af organogene lavbundsjord

Betydelige variationer i fysiske og kemiske egenskaber er karakteristisk for danske organogene lavbundsjord. Udvalgte karakteristika for hhv. overjord (0-25 cm) og en enkelt underjordsprofil er givet i Tabel 2. Jordene er generelt karakteriseret som velomsatte (sapric) i overjorden, og mindre omsatte (hemic og/eller fibric) i underjorden. Volumenvægten varierer som udtryk for variationen i jordens indhold af mineralske partikler fra $< 0.1 \text{ g cm}^{-3}$ i tørv til $> 1 \text{ g cm}^{-3}$ i sandblandet tørv og gytje. Der er en god korrelation mellem volumenvægt og glødetab (Figur 2). Analyse af pH viser tilsvarende store variationer fra 2.8 til 8.6. Meget lave pH-værdier er karakteristiske for ”okkerklasse I” arealer hvor tidligere eller fortsat oxidation af pyrit har resulteret i stærk forsuring. Gytje-jorde har generelt højere pH-værdier. Såvel indhold som type af oxider varierer imellem lavbundstyper. Indholdet af amorfe / dårligt krystallinske Al-oxider (Al_{ox}) varierer fra 20-1500 mg kg^{-1} , indholdet af amorfe / dårligt krystallinske Fe-oxider (Fe_{ox}) varierer fra 10-5500 mg kg^{-1} , mens indholdet af krystallinske Fe-oxider (Fe_{CBD}) varierer fra 1400-135,500 mg kg^{-1} . Jorde med højt jernindhold er domineret af krystallinske Fe-oxider ($Fe_{ox}:Fe_{CBD}$ -ratio), mens indholdet af dårligt krystallinske oxider kan udgøre en relativt stor andel ($>90\%$) i jorde med lavt jernindhold, lokaliteter i georegion Nord (Tabel 2). Til sammenligning er der i fem tyske sapric Histosols fundet indhold af Al_{ox} fra 212 til 20,295 mg kg^{-1} og Fe_{ox} fra 745 til 20,815 mg kg^{-1} (Schlichting et al., 2002), mens der i israelske organogene lavbundsjord er der fundet Al_{CBD} indhold fra 400 til 6300 mg kg^{-1} og Fe_{CBD} indhold fra 1400 til 37,700 mg kg^{-1} (Litaor et al., 2004).



Figur 2. Korrelation mellem volumenvægt og glødetab for organogene lavbundsjord.

Table 2. Udvalgte fysisk-kemiske egenskaber af danske organogene lavbundsjord

Profil	Geo-region	Jord art	Okker Klasse	Dybde cm	Volumen vægt g cm^{-3}	Glødetab %	pH	Al_{ox} †	Fe_{ox} †	$\text{Fe}_{\text{BD}}‡$	$\text{Fe}_{\text{CBD}}§$	$\text{Fe}_{\text{ox}}:\text{Fe}_{\text{CBD}}$ ratio %
								----- g kg^{-1} -----				
4315	N	Ft	4	0-25	0,23	76	4,8	1,1	2,3	1,1	3,2	73
				75-100	1,25	4	5,7	0,8	2,1	0,3	2,3	93
Ring	N	Ft	4	0-25	0,16	61	5,5	0,7	1,4	0,4	1,5	95
				50-75	0,63	53	5,2	0,5	1,3	0,1	1,4	92
9220	N	Ft	4	0-25	0,33	48	5,5	1,0	2,1	1,3	3,2	67
				50-75	1,00	3	5,8	1,1	1,9	0,7	2,5	74
7285	Ø	Ft	1	0-25	0,38	45	5,8	nd¶	nd	5,0	9,8	nd
				25-50	0,19	60	6,3	nd	nd	3,0	3,2	nd
7526	Ø	Ft	1	0-25	0,21	32	6,5	0,6	0,3	2,4	4,6	6
				50-75	0,11	66	6,1	0,7	0,5	2,4	6,2	8
5147	Ø	Ft	4	0-25	0,25	85	5,3	nd	nd	0,3	2,8	nd
				50-75	0,13	94	6,0	nd	nd	nd	nd	nd
5746	Ø	Fp	4	0-25	1,23	7	6,4	0,7	1,3	7,5	9,7	14
				25-50	1,38	7	5,9	0,6	1,4	nd	nd	nd
7327	M	Ft	4	0-25	0,33	28	5,0	0,6	0,9	4,4	6,5	14
				50-75	0,22	40	6,1	0,8	2,6	9,2	13	20
3025	M	Fs	1	0-25	0,25	72	4,3	1,1	2,2	64	136	2
				50-75	0,09	89	3,1	1,4	1,1	nd	nd	nd
3017	M	Fs	4	0-25	0,19	68	5,5	0,8	0,5	4,9	9,8	5
				50-75	0,07	89	5,7	0,9	1,5	2,2	7,4	21
3019	M	Fs	4	0-25	0,25	58	6,1	0,9	2,9	2,5	4,2	70
				50-75	0,12	87	5,9	0,8	2,0	0,2	11	18
7328	M	Fp	1	0-25	0,86	12	8,6	0,8	1,9	21	20	10
				25-50	0,91	11	7,9	1,1	2,2	12	13	18
NÅH	M	Fp	1	0-25	0,62	16	7,8	0,02	0,01	12	17	0
				50-75	0,55	11	7,0	0,02	0,02	nd	nd	nd
2109	V	Ft	4	0-25	0,42	29	5,4	1,4	1,4	7,1	9,8	15
				50-75	0,10	61	4,8	0,9	1,6	13	18	9
2504	V	Fs	1	0-25	0,48	35	6,6	1,3	2,5	4,5	20	13
				50-75	0,13	85	2,8	1,4	1,2	25	35	3
2587	V	Fs	1	0-25	0,55	22	6,6	1,4	1,2	15	70	2
				50-75	0,63	31	5,1	0,3	0,04	55	71	0
2622	V	Fs	1	0-25	0,27	69	5,9	0,7	1,8	45	65	3
				50-75	0,16	75	5,4	0,9	3,4	21	36	10
2805	V	Fs	1	0-25	0,54	28	5,4	nd	nd	19	54	nd
				50-75	0,33	37	4,9	nd	nd	nd	nd	nd
2003	V	Fs	1	0-25	0,34	69	5,3	1,6	2,9	13	19	15
				50-75	0,16	64	5,0	0,1	1,4	nd	nd	nd
2111	V	Fp	1	0-25	0,58	20	5,3	0,1	1,1	18	23	5
				50-75	0,57	16	6,7	1,4	1,0	11	16	6
1959	V	Fp	4	0-25	0,86	23	5,8	0,8	3,3	42	55	6
				50-75	0,62	22	5,8	1,6	5,5	24	58	9
5290	S	Ft	1	0-25	0,24	79	5,0	1,3	1,6	13	21	7
				50-75	1,65	14	5,2	0,9	1,7	nd	nd	nd
5427	S	Ft	1	0-25	0,72	23	6,4	1,3	0,9	11	15	6
				50-75	1,25	13	6,5	1,3	0,9	nd	nd	nd
6071	S	Ft	4	0-25	0,37	36	5,9	1,1	1,9	2,2	4,0	48
				50-75	0,77	6	5,5	0,7	1,4	0,1	2,3	60
5676	S	Ft	4	0-25	0,47	39	5,5	nd	nd	6,3	10	nd
				50-75	0,18	61	4,5	nd	nd	nd	nd	nd
5894	S	Fs	1	0-25	0,32	54	6,5	0,9	2,2	13	21	10
				50-75	1,25	3	6,7	0,8	2,0	0,3	3,8	72
5563	S	Fs	1	0-25	0,7	18	6,4	0,6	1,8	6,7	8,8	21
				50-75	1,26	7	6,4	1,1	2,2	2,4	3,2	68
6276	S	Fp	1	0-25	0,61	20	6,5	1,5	2,7	55	112	2
				50-75	0,71	15	5,9	0,9	2,3	nd	nd	nd
5896	S	Fp	4	0-25	0,96	11	6,4	0,5	1,2	16	23	5
				50-75	1,25	3	6,8	1,0	2,6	11	18	14

† Ekstraheret med oxalate (ox)

‡ Ekstraheret med bicarbonate-dithionite (BD)

§ Ekstraheret med citrate-bicarbonate-dithionite (CBD)

¶ Not determined

Resultatet af den statistiske analyse for sammenhæng mellem geologiske parametre og variable relateret til fosforindhold og fosforbindingsegenskaber er sammenfattet i Tabel 3. Resultaterne viser at der er en signifikant effekt af georegion, (jordart), okkerklasse og en stærk signifikant effekt af profildybde i forhold til indhold af TP når denne variabel analyseres i forhold til de individuelle systematiske effekter (Tabel 3, model 1-3). Når mere end en faktor inddrages i modellen forsvinder en eller flere signifikante effekter, hvilket tyder på at en eller flere variable er stærkt korrelerede. Der er i ingen af analyserne fundet signifikante forskelle i indhold af amorfe oxider, hverken Al_{ox} eller Fe_{ox} . Derimod er der i forhold til indhold af Fe_{BD} og Fe_{CBD} fundet signifikante effekter af georegion, jordart og okker, men ikke af profildybde (Tabel 3, model 1-3). Når alle faktorer inddrages i modellen (model 7) er der i forhold til Fe_{CBD} kun signifikant effekt af georegion, mens der i forhold til Fe_{BD} er signifikant effekt af såvel georegion, okker og (jordart). Analyse af Fe-oxid krystallinitet ($Fe_{ox}:Fe_{CBD}$) viser signifikante effekter af georegion, (jordart) og okkerklasse (model 1-3). Forudsætningerne for den statistiske analyse af oxid-krystallinitet var dog ikke opfyldt (gruppering i residualplottet), og tolkning af denne variabel er derfor kritisk. Generelt bør det påpeges at de statistiske analyser bør fortolkes og anvendes med en vis varsomhed da analyserne er baseret på et lille (35 målepunkter med 3-4 dybder) og ikke-balanceret (ikke alle kombinationer af georegion, jordart og okkerklasse eksisterer) datagrundlag.

Tabel 3. Sammendrag af resultater af de enkelte signifikanstest

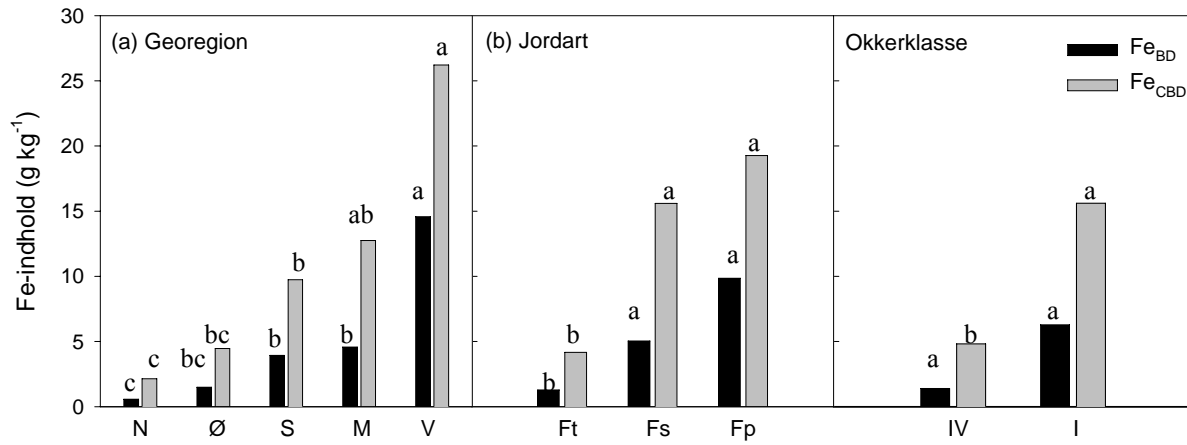
Model	Egenskaber						
	TP	Al_{ox}	Fe_{ox}	Fe_{BD}	Fe_{CBD}	$Fe_{ox}:Fe_{CBD}$	
	Pr > F †						
1	Georegion_	**	NS†	NS	***	***	***
	Profildybde	***	NS	NS	NS	NS	NS
2	Jordart_	(*)	NS	NS	**	***	(*)
	Profildybde	***	NS	NS	NS	NS	NS
3	Okker_	*	NS	NS	**	**	*
	Profildybde	***	NS	NS	NS	NS	NS
4	Jordart_	NS	NS	NS	*	**	NS
	Okker_	NS	NS	NS	*	*	*
	Profildybde	***	NS	NS	NS	NS	NS
5	Georegion_	*	NS	NS	**	**	***
	Okker_	NS	NS	NS	(*)	(*)	NS
	Profildybde	***	NS	NS	NS	NS	NS
6	Georegion_	NS	NS	NS	*	*	***
	Jordart_	NS	NS	NS	NS	NS	NS
	Profildybde	***	NS	NS	NS	NS	NS
7	Georegion	NS	NS	NS	*	*	***
	Jordart_	NS	NS	NS	(*)	NS	NS
	Okker_	NS	NS	NS	*	NS	NS
	Profildybde	***	NS	NS	NS	NS	NS

† NS: Ikke signifikant ved Pr > 0.05

‡ Signifikant ved Pr < 0.05 (*), Pr < 0.01 (**) og Pr < 0.001 (***)

Figur 3 viser estimerede gennemsnitstal for indhold af Fe_{BD} og Fe_{CBD} for geo-regioner, jordarter og okkerklasser (model 1-3). Analyserne viser et signifikant højere indhold af jern i undersøgte jorde fra georegion Vest og Midt, mens der i undersøgte jorde specielt i georegion Nord og til dels Østjylland er et lavere indhold af jern (Figur 3a). Okkerklasse-I arealer har et signifikant højere indhold af Fe_{CBD} end okkerklasse-IV arealer, mens dette ikke synes at være tilfældet for

Fe_{BD} (Figur 3c). Arealer med ferskvandtørv (Ft) har signifikant lavere indhold af jern end ferskvandtørv medtaget under ferskvandsaflejringer (Fs) og Ferskvandsgytje (Fp) (Figur 3b).

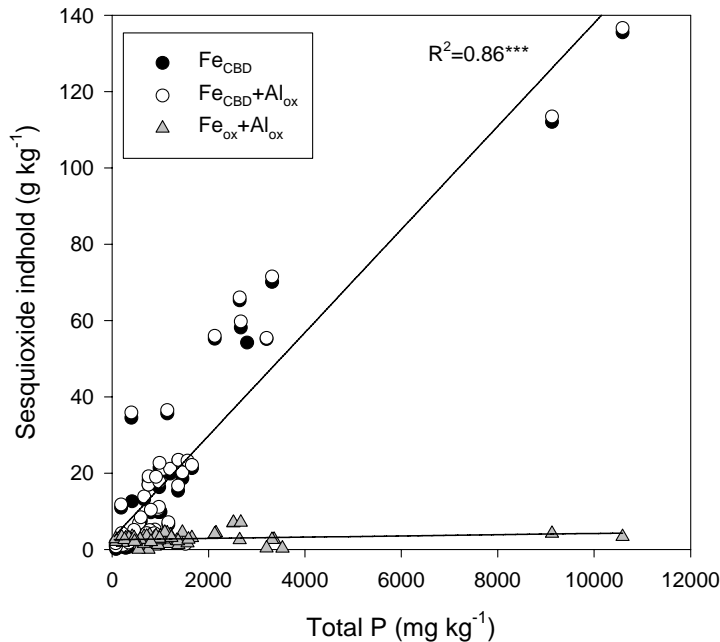


Figur 3. Estimerede gennemsnitsindhold af Fe_{BD} og Fe_{CBD} for (a) georegioner, (b) jordarter og (c) okkerklasser (model 1-3). Estimerede gennemsnit repræsenterer estimeret gennemsnit for hele jordprofilen (0-100 cm). Bogstaver angiver signifikans ved $P < 0.05$.

Indholdet af BD-ekstraherbart Fe er generelt lavere end indholdet af CBD-ekstraherbart Fe (Figur 3 og Tabel 2). Med enkelte undtagelser udgør $Fe_{BD} > 50\%$ af Fe_{CBD} . Metodisk er BD-ekstraktionen blevet beskrevet som mere specifik i forhold til Fe:P-associationer, da BD-metoden ikke inkluderer kompleksbinder (citrat) som kan opløse Al (Psenner et al., 1984). Ekstraktion med CBD regnes generelt for at være effektivt i forhold til at ekstrahere den totale Fe-oxid pulje (fx Psenner og Pucsko, 1988), hvorimod CBD-ekstraktionen er mindre effektiv og ikke veldefineret i forhold til Al-oxider (cf. Pant et al., 2002). Den kvantitative forskel i mængden af ekstraheret Fe_{BD} og Fe_{CBD} kunne tyde på at enten er jordens Fe-fraktion ikke fuldstændigt reductivt opløselig, eller alternativt at ekstraktionen med BD ikke er kvantitativ. Psenner og Pucsko (1988) angiver at det er usikkert om BD-ekstraktionsmetoden er specifik og fuldstændig kvantitativ for jern-bundet P.

Fosforbinding i danske organogene lavbundsjord

Indholdet af fosfor i danske organogene lavbundsjord er stærkt varierende med TP indhold i pløjelaget fra 400 til 10.590 mg kg⁻¹ og i underjorden (til 1 m) fra 100 – 3000 mg kg⁻¹ (Tabel 4). Statistiske analyser viste en signifikant effekt af jorddybden med berigelse af TP i pløjelaget (Tabel 3), med et estimeret gennemsnitsindhold på 1177 mg kg⁻¹. Indholdet af TP i pløjelaget ligger normalt fra 500 til 800 mg kg⁻¹ (Stevenson and Cole, 2000), og for danske jorde fra 300 til 900 mg kg⁻¹ afhængigt af jordtype (ref. fra Kvadratnetundersøgelsen, kilde). Det kan således konstateres at organogene lavbundsjord er stærkt berigede med TP. Der er rapporteret om høje TP indhold i pløjelaget (446-2489 mg kg⁻¹) i tyske (Schlichting et al., 2002) og (1200-1757 mg kg⁻¹) i israelske (Litaor et al., 2004) tørvjorde. Variationen i fosforindhold kan udtrykke dyrkningsbetingede forskelle, men også variationer i de forskellige lavbundstypers evne til at binde og akkumulere fosfor. Dette er illustreret ved sammenhængen mellem indhold af TP i forhold til indholdet af sesquioxider (Figur 4).



Figur 4. Indhold af total P relateret til indhold af sesquioxider (Fe_{CBD}, Fe_{ox}, Al_{ox}).

Det fremgår at indholdet af TP er positivt korreleret med indholdet af krystallinske jernoxider (Fe_{CBD}), mens indholdet af amorfe oxider (Fe_{ox}, Al_{ox}) i de fleste lavbundstyper ikke synes at have kvantitativ betydning for organogene lavbundsjordens bindingskapacitet. Undtagelsen er dog de tre lavbundslokaliteter fra georegion Nord (Tabel 4), hvor oxidfraktionen er domineret af dårligt krystallinske oxider (Tabel 2). For disse jorde ses endvidere at indholdet af P_{ox} er større end indholdet af P_{CBD}, hvilket muligvis kan forklares ved at Al_{ox} i disse jorde har en relativ større betydning for fosforbinding grundet det lave Fe-indhold. CBD-ekstraktionens specificitet overfor Al er som tidligere nævnt ikke veldefineret. Indholdet af P ekstraheret ved BD-metoden er altid lavere end indholdet af P ekstraheret ved CBD-metoden (Tabel 4), hvilket til dels kan relateres til forskellen i Fe-ekstraktion mellem de to metoder (Tabel 2). CBD-ekstrakterne er ikke analyseret for Al, og den kvantitative betydning af ekstraheret Al_{CBD}-bundet P kendes derfor ikke. Litaor et al. (2004) fandt ingen signifikant forskel på indhold af Al_{ox} og Al_{CBD} i israelske tørvejorde. Det er velkendt at krystallinske oxider kan have substitutioner af Al i krystalstrukturen, hvor Al derfor ikke har direkte betydning for P-binding. Ved reduktiv opløsning af Fe-oxider vil substitueret-Al kunne reabsorbere opløst P. Det er således væsentligt at være opmærksom på at en eventuel differens i indhold af Al i CBD- og BD-ekstrakter ikke nødvendigvis har en kvantitativ betydning for P-binding under aerobe forhold hvor Al kan forekomme substitueret i krystalstrukturen. Krystalsubstitueret Al kan derimod få betydning for P-reabsorption under anaerobe forhold.

Table 4. Total fosfor (TP) and fosfor ekstraheret med oxalat (P_{ox}), bicarbonat-dithionit (P_{BD}) og citrat-bicarbonat-dithionit (P_{CBD}).

Profil	Geo-region	Jord art	Okker klasse	Dybde cm	TP	P_{ox}	P_{BD}	P_{CBD}
					----- mg kg ⁻¹ -----			
4315	N	Ft	4	0-25	718	400	178	275
				75-100	354	318	53	112
Ring	N	Ft	4	0-25	493	157	78	158
				50-75	222	130	56	66
9220	N	Hs	4	0-25	877	373	175	319
				50-75	347	180	43	55
7526	Ø	Ft	1	0-25	888	25	256	651
				50-75	562	52	85	130
5746	Ø	Fp	4	0-25	803	150	338	591
				25-50	466	133	nd†	nd
7327	M	Ft	4	0-25	1165	47	439	729
				50-75	664	41	156	275
3025	M	Fs	1	0-25	10592	384	2835	9884
				50-75	1521	350	nd	nd
3017	M	Fs	4	0-25	951	26	266	406
				50-75	597	55	65	106
3019	M	Fs	4	0-25	779	48	208	428
				50-75	186	47	51	56
7328	M	Fp	1	0-25	1062	59	339	586
				25-50	416	38	nd	nd
NÅH	M	Fp	1	0-25	753	0	331	403
				50-75	547	0	nd	nd
2109	V	Ft	4	0-25	970	110	199	656
				50-75	758	75	152	415
2504	V	Fs	1	0-25	1203	411	56	903
				50-75	399	337	81	174
2587	V	Fs	1	0-25	3319	339	458	2842
				50-75	3205	2	1083	2820
2622	V	Fs	1	0-25	2645	39	1153	2257
				50-75	1144	63	299	730
2003	V	Fs	1	0-25	1460	362	573	977
				50-75	660	4	nd	nd
2111	V	Fp	1	0-25	1375	8	516	910
				50-75	977	293	376	680
1959	V	Fp	4	0-25	2127	471	966	1968
				50-75	2669	481	1118	2319
5290	S	Ft	1	0-25	983	108	303	482
				50-75	255	76	nd	Nd
6071	S	Ft	4	0-25	455	314	115	235
				50-75	80	22	15	45
5894	S	Fs	1	0-25	1654	152	245	1148
				50-75	73	16	21	37
5563	S	Fs	1	0-25	1199	96	422	838
				50-75	197	49	65	96
6276	S	Fp	1	0-25	9128	417	1284	8667
				50-75	1230	311	nd	nd
5896	S	Fp	4	0-25	1592	77	238	1203
				50-75	909	228	285	612

† Not determined

De meget høje TP indhold i disse og andre organogene lavbundslande vidner om generelt høje bindingskapaciteter. Indsamlede arealoplysninger viser samtidig at fosfortallet (P_t), bestemt som NaHCO_3 -ekstraherbart P (Olsen-P) generelt ligger ekstremt lavt med P_t på tørvjorde fra 0,1 til 1,8 og lidt højere på gytje-jorde 2,8 til 3,1. Tilsvarende lave indhold af NaHCO_3 -ekstraherbart P er fundet for andre organogene lavbundslande (Litaor et al., 2004) med høje TP indhold. Olsen-P antages at repræsentere puljen af plantetilgængeligt P, og lave fosfortal (P_t) i organogene jorde vidner om at P-puljen er svært tilgængelig, hvilket ofte har givet anledning til anbefaling af højere P-gødskningsrater. Der er i nærværende undersøgelse ikke blevet foretaget mineralogiske bestemmelse af oxid-typer, men ekstraktionsanalyserne indikerer at oxidfraktionen er domineret

af krystallinske oxider, som fx goethit, som vides at adsorbere P meget stærkt (fx Zinder og Stumm, 1985). Undersøgelser fra andre afvandede tørvejorde (Litaor et al., 2005) har vist forekomst af goethit, hematit og magnetit i topjorden og ferrihydrite i dybere aerobe jordlag. Forekomst af magnetit i tørvejord formodes at være et resultat af tidligere tørvaftbrænding (Litaor et al., 2005). Röhrs (1986) har påvist associationer af P på overfladisk oxiderede pyrit-krystaller i dybere jordlag (cf. Psenner and Pucsko, 1988). I forbindelse med røntgenundersøgelser af sediment fra Skjernå-deltaet blev det konstateret at goethite blev dannet enten direkte ved hurtig oxidation af opløst Fe(II) fra pyrit-oxidationen, eller langsommere ved hydrolyse af jarosit (Postma, 1983).

Resultatet af den sekventielle fosforfraktionering på et udvalgt antal prøver er angivet i Tabel 5a. Vandekstraherbart-P (P_{vand}) repræsenterer den mest labile P-pulje i form af vandopløseligt eller let-adsorberet P. Vandekstraherbart P udgør fra 0.1 til 8% af total ekstraherbart P (ΣTP), hvor TP_{vand} varierer fra 5.5 til 55 mg kg^{-1} (Tabel 5a). Uorganisk fosfat (MRP_{vand}) udgør en varierende del af P_{vand} -fraktionen, der dog for de fleste prøver udgør >50%. For enkelte prøver (7328, NÅH, 2587, 2111, 6272 og 5896) med relativt høje indhold af TP_{vand} ses et tilsvarende højt indhold af vandekstraherbart- Fe_{tot} (Tabel 5b). Dette kan dels være ombytteligt Fe^{2+} associeret til oxid-overflader, men det kan ikke udelukkes at der ekstraheres organo-metal-P-komplekser. Variationen i MRP_{vand} fra dyrkede organogene lavbundsborde er pr. massebasis i samme størrelsesinterval som MRP_{vand} fra dyrkede højbundsborde (typisk fra <1 til 30 mg kg^{-1} , ref. kvadratnetundersøgelsen).

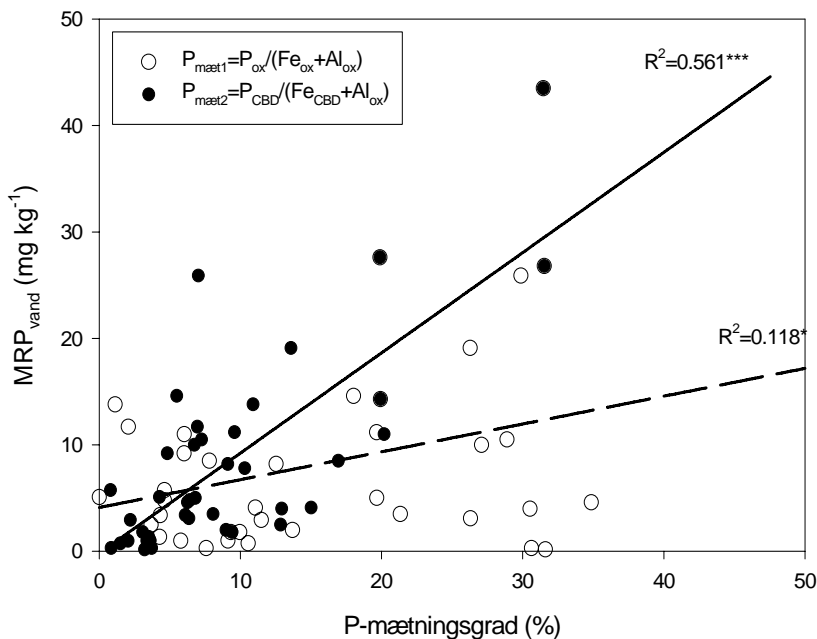
Tabel 5a. Sekventiel ekstraktion af fosforfraktioner

Profil Nr.	H ₂ O-P		BD-P		NaOH-P			HCl-P		ΣTP^\dagger mg kg ⁻¹	$\Sigma\text{TP}/\text{TP}$ %
	TP mg kg ⁻¹	MRP %	TP mg kg ⁻¹	MRP %	TP mg kg ⁻¹	MRP %	HA-P %	TP mg kg ⁻¹	MRP %		
4315	55	84	123	48	453	11	50	29	79	660	92
Ring	20	70	58	45	314	10	50	16	75	408	83
9220	30	90	145	59	446	13	42	126	95	746	85
7526	20	55	236	89	563	18	46	120	91	940	106
7328	23	40	316	84	650	38	51	29	55	1018	96
3017	16	30	250	62	558	12	58	26	65	850	89
3019	5.9	42	202	87	460	15	47	61	87	729	94
3025	8.2	49	2827	89	4757	58	32	350	-	7942	75
NÅH	13	39	318	79	244	20	58	73	97	648	86
2109	6.9	26	192	70	774	19	61	23	78	996	103
2587	36	72	422	97	1669	62	39	13	-	2141	65
2622	6.1	56	1147	86	1310	31	63	44	75	2507	95
2003	6.9	51	566	71	858	18	61	25	52	1456	100
2111	25	48	491	89	583	37	56	45	91	1144	83
1959	6.2	74	960	97	1009	56	42	33	88	2008	94
5290	5.9	17	303	56	527	12	67	28	68	863	88
6071	12	83	115	72	252	20	54	9.0	79	388	85
5894	5.5	36	245	58	1239	23	65	47	70	1537	93
5563	6.3	65	422	87	535	29	47	38	89	1001	83
6276	22	86	1284	96	6505	70	29	316	88	8128	89
5896	12	68	238	93	1378	51	45	30	43	1659	104

[†] ΣTP repræsenterer summen af TP i alle ekstraherede P-fraktioner

Variationen i MRP_{vand} er ofte fundet at være korreleret med fosformætningsgraden udtrykt i forhold til indholdet af amorfe oxider. Da indholdet af amorfe oxider kvantitativt har mindre betydning for P-binding i organogene jorde (dog undtaget lavbund fra georegion Nord), giver en plot af MRP_{vand} mod fosformætningsgraden udtryk ved amorfe oxider således heller ikke nogen betydelig forklaringsgrad (Figur 5). Hvis MRP_{vand} i stedet plottes mod fosformætningsgraden når

denne er udtrykt ved indholdet af Fe_{CBD} , (dog undtaget georegion Nord jorde der indgår som $P_{mæt1}$ grundet dominansen af amorfe oxider i disse jordtyper) ses en positiv korrelation mellem fosformætningsgraden og MRP_{vand} , hvor 56% af variationen i MRP_{vand} kan forklares ved forskelle i fosformætningsgrad.



Figur 5. Sammenhæng mellem vandekstraherbart-P (MRP_{vand}) og fosformætningsgrad udtrykt ved hhv ($P_{mæt1}$) (åbne symboler og stiplede regressionslinje) og ($P_{mæt2}$) (lukkede symboler og fuldt optrukken regressionslinje). Tre punkter fra georegion Nord indgår i begge regressioner med udtrykket $P_{mæt1}$.

Bicarbonat-dithionit (BD-P) fraktionen antages generelt at repræsentere P bundet til den reductive Fe-fraktion. Puljen af BD-P er en betydelig fraktion (14-49 % af ΣTP), hvor langt det meste P ekstraheres som reaktivt uorganisk P (Tabel 5a). Som beskrevet tidligere udgør Fe_{BD} dog kun en andel af den totale jern-fraktion (Tabel 2) og P_{BD} udgør tilsvarende en andel af den jern-bundne P-fraktion (Tabel 4). Hvilken betydning disse fraktioner har i forhold til at prediktere fosforfrigivelsen under vandmættede anaerobe forhold beskrives i det følgende afsnit.

NaOH-P ekstraherer organisk-P samt P associeret til Al og ikke-reducerede Fe-fraktioner – disse fraktioner antages generelt at omfatte stærkere adsorberet P. Puljen af NaOH-ekstraherbart P udgør den dominerende P-pulje i disse jorde (>50% af ΣTP). Bortset fra enkelte prøver (3025, 2587, 2111, 6276 og 5896) udgør den reaktive-P fraktion en mindre andel, mens P i humussyrefraktionen (HA-P) generelt udgør >50% af NaOH-P fraktionen. Der ses ligeledes et relativt højt indhold af Fe i NaOH-fraktionen (Tabel 5b), hvoraf 21-93% af det ekstraherede Fe findes i humussyrefraktionen. Det er således sandsynligt at HA-P og HA-Fe forekommer som organo-metal-P komplekser. Det er dog problematisk at tolke på HA-fraktionen, da pH-ændringen ved forsuring af det basiske ekstrakt nødvendigvis må påvirke HA-Fe-P-kompleksdannelsen. Hvis fraktionerne TP_{vand} , TP_{BD} og MRP_{NaOH} (Tabel 5a) summeres udgør de fra 46 til 100% af P_{CBD} -fraktionen (Tabel 4). Ved undersøgelser på Israelske organogene lavbundslande fandt Litaor et al. (2004) at P ekstraheret med NaOH var stærkt korreleret med

primært Fe_{CBD} , men også Mn_{CBD} og Al_{CBD} koncentrationer, mens organisk stof ikke forklarede variationen i NaOH-P.

Tabel 5b. Indhold af total jern (Fe_{tot}) i sekventielle fraktioner

Profil Nr.	H_2O	BD	NaOH	Ha-Fe %	HCl	ΣFe	$\Sigma Fe/Fe_{CBD}$ %
	Fe_{tot} mg kg ⁻¹	Fe_{tot} mg kg ⁻¹	Fe_{tot} mg kg ⁻¹		Fe_{tot} mg kg ⁻¹	Fe_{tot} mg kg ⁻¹	
4315	24	1051	1348	28	932	3355	106
Ring	9	430	475	40	570	1484	102
9220	9	1316	1173	41	820	3318	104
7526	65	2393	6572	93	861	9890	215
7328	660	21091	5214	82	2283	29248	144
3017	58	4884	1966	42	1603	8511	87
3019	20	2534	1161	46	1097	4812	115
3025	89	64031	14832	58	24964	103917	77
NÅH	395	12194	3737	74	2184	18509	109
2109	63	7077	1242	46	1031	9413	96
2587	345	14695	7271	80	1880	24190	35
2622	146	45126	14418	62	6777	66466	102
2003	50	12580	2934	23	2109	17673	95
2111	542	17938	5574	83	2015	26068	112
1959	112	42110	4438	73	8601	55260	100
5290	68	13266	3924	21	3402	20660	97
6071	17	2163	1387	42	841	4407	109
5894	67	12806	4679	45	1930	19481	92
5563	38	6659	1475	56	614	8785	100
6276	187	55006	10368	80	35799	101359	91
5896	131	15619	4317	83	1415	21481	94

† ΣFe_{tot} repræsenterer summen af Fe_{tot} i alle ekstraherede P-fraktioner

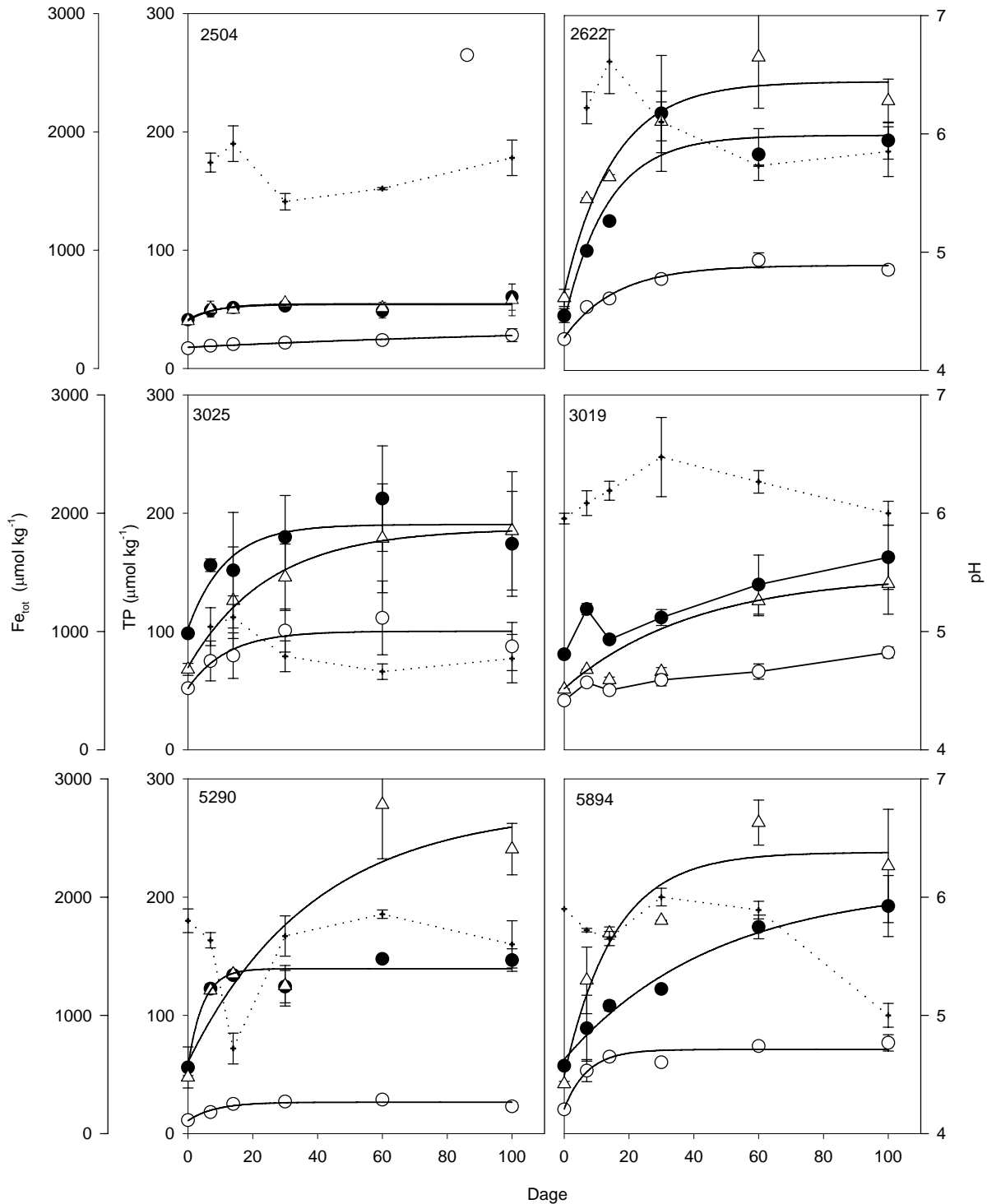
HCl-ekstraherbart P antages generelt at repræsentere Ca-P, eftersom Fe- og Al-bundet P burde være ekstraheret med NaOH-ekstraktionen. Der er dog nogen usikkerhed forbundet med tolkningen af HCl-P-fraktionen, idet der samtidig ekstraheres betydelige mængder HCl-Fe (Tabel 5b). Generelt udgør HCl-P fraktionen i pløjelaget kun en mindre P-pulje (<10 % af ΣTP). Undtagelser er dog prøverne 9220 og 7526 med hvor HCl-P udgør hhv. 13 og 17% af ΣTP . Et lavt indhold af HCl-P i pløjelaget er i overensstemmelse med resultater fra tyske tørvjorde (Schlichting et al., 2002).

Ved summering af de ekstraherede P-fraktioner (ΣTP) ses at disse fraktioner udgør 65 til ~100% af TP (Tabel 5a). Generelt ligger genfindelsesprocenten relativt højt (> 80%), hvilket tyder på en beskedne residual P-fraktion. Litaor et al. (2004) fandt at residual P-fraktionen varierede fra 20 til 40% af TP i israelske tørvjorde, mens Schlichting et al. (2002) fandt en lidt større residual P-fraktion i tyske Histosols. I nærværende undersøgelse er TP bestemt på selvstændige tørrede prøver, mens den sekventielle P-fraktionering er lavet som dobbeltbestemmelse på markfugtige prøver, der kan således være en vis prøvevariation og tolkning af residual-fraktion og genfindelsesprocenten bør således tages med forbehold. Tilsvarende er tilfældet ved sammenligning af summerede Fe-fraktioner med ekstraheret Fe_{CBD} (Tabel 5b).

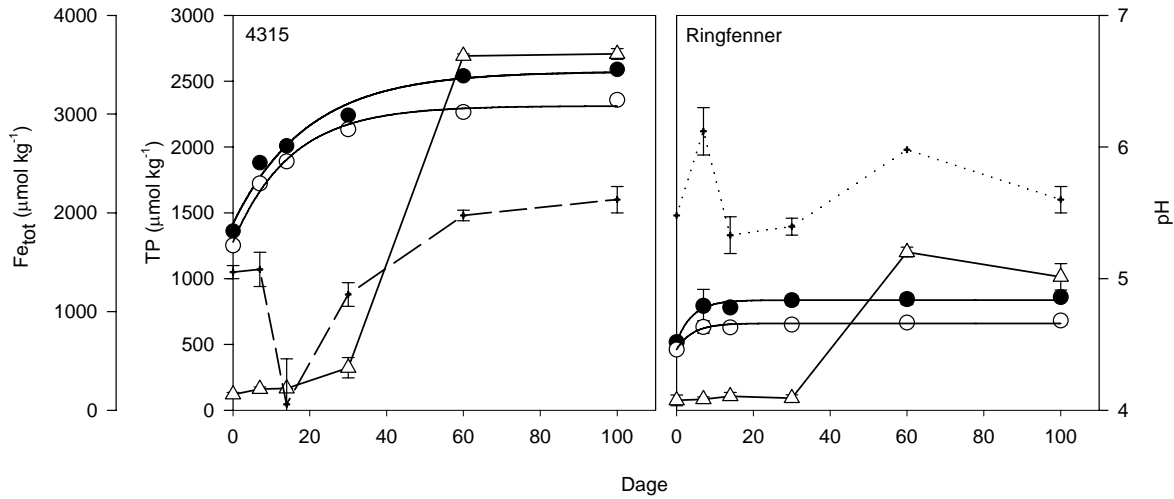
Vurdering af fosfortabsrisiko fra organogene lavbundslande

Differentiering af organogene lavbundslande i forhold til fosfortabsrisiko kan indledningsvist ske i forhold til variationen i bindingskapacitet. Som beskrevet tidligere er bindingskapaciteten for organogene lavbundslande primært er relateret til indholdet af velkrystallinske jernoxider Fe_{CBD} (Tabel 2, Figur 3 og 4). Jorde med lav bindingskapacitet har implicit en højere tabsrisiko af tilført P. For disse jorde er tabsrisikoen under aerobe forhold relateret til jordens fosformætningsgrad, udtrykt som indhold af P_{CBD} i forhold til indhold af Fe_{CBD} (jf. Figur 5). Et væsentligt

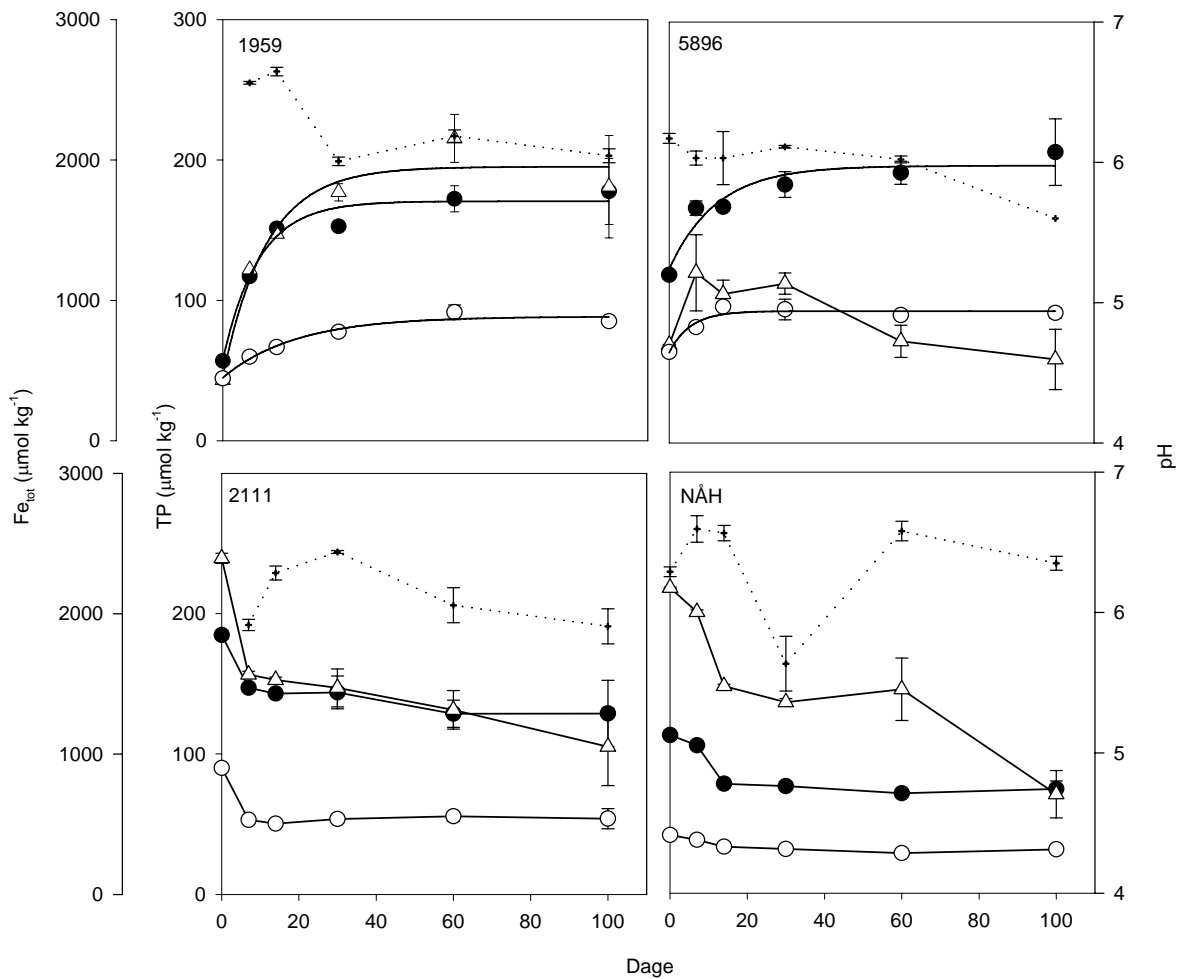
karakteristika for lavbundsjarde er imidlertid et permanent højt grundvandsspejl, der i afstrømningsperioden (efterår, vinter og tidligt forår) bevirker at jordene vil stå delvist eller fuldstændigt vandmættede. Under vandmættede, anaerobe forhold vil bindingskapaciteten ofte reduceres som følge af reductiv opløsning af jernfraktionen, med høj risiko for fosforfrigivelse. Denne risikofaktor bør inddrages ved udpegning af risikoarealer for fosfortab. Resultater for frigivelse af MRP, TP og Fe_{tot} er illustreret for udvalgte jordtyper i figur 6, 7 og 8.



Figur 6. Jern- og fosforfrigivelsesscenarier fra anaerobe batch-forsøg for udvalgte jordtyper (MRP: åbne cirkler; TP: lukkede cirkler, Fe_{tot} : åbne trekkanter og pH: punkter med stiplede linje). SE angiver standard error.



Figur 7. Jern- og fosforfrigivelsesscenarier fra anaerobe batch-forsøg for to Vildmose lokaliteter (MRP: åbne cirkler; TP: lukkede cirkler, Fe_{tot} : åbne trekkanter og pH: punkter med stiplede linje). SE angiver standard error.



Figur 8. Jern- og fosforfrigivelsesscenarier fra anaerobe batch-forsøg for fire Gytje lokaliteter (MRP: åbne cirkler; TP: lukkede cirkler, Fe_{tot} : åbne trekantede og pH: punkter med stiplede linjer). SE angiver standard error.

Det fremgår af resultaterne at der er meget stor variation i omfanget af reduktiv opløsning af jernoxider, og tilsvarende i fosforfrigivelsespotentialet i de undersøgte jorde. De illustrerede Fe- og P-frigivelsesscenarier i Figur 6, 7 og 8 repræsenterer tre forskellige typer af anaerobe scenarier. De udvalgte jorde i Figur 6 repræsenterer frigivelsesscenarier med hhv. lav til høj netto-frigivelse af Fe_{tot} og P. Karakteristisk for denne gruppe er at frigivelsen af Fe_{tot} , TP og MRP for hver enkelt jord stort set følger samme frigivelsesmønster, hvor koncentrationen af Fe_{tot} generelt er en faktor ≥ 10 større end TP, mens MRP udgør op til 50% af TP. Figur 7 viser frigivelsesscenarier for to prøver fra Vildmose-lokaliteten (georegion Nord). Disse adskiller sig fra gruppen af jorde illustreret i figur 6, dels ved en væsentligt højere koncentration af opløst P (se forskel i y-skala), hvoraf størstedelen udgøres af uorganisk P (MRP), og dels ved en langsommere initial frigivelse af Fe_{tot} , efterfulgt af en pludselig stigning. Figur 8 viser frigivelsesscenarier for fire gytje-lokaliteter, hvoraf prøve 1959 og 5896 er gytje iblandet siltet leret sand (se forskelle i volumenvægt, Tabel 2). For de to gytje-prøver (2111 og NÅH) blev der registreret en netto-immobilisering af Fe og P som funktion af tid under anaerobe forhold. Disse jorde var karakteriseret ved initialt høje Fe_{tot} -koncentrationer i porevandet (dag 0). Det er uklart hvad forklaringen på disse scenarier er, men der er i litteraturen flere eksempler på at anaerobe forhold kan forårsage immobilisering af P og Fe, bla. ved udfældning af Vivianit [$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$]. De to øvrige prøver adskiller sig ved at der i 5896 ses en netto-frigivelse af P, mens der er tendens til en svag netto-immobilisering af Fe, og i 1959 ses en tydelig Fe_{tot} - og P-netto-frigivelse. Der er således en betydelig kompleksitet i tolkningen af Fe- og P-dynamik under anaerobe forhold i gytje-jorde.

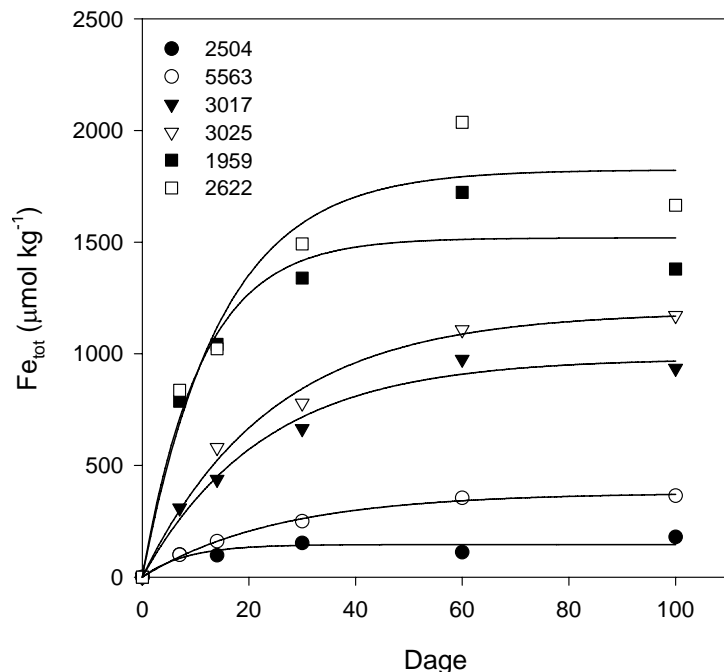
Karakteristisk for scenarier med netto-frigivelse var en høj reduktionsrate i begyndelsen af inkubationsperioden, efterfulgt af en eksponentielt aftagende rate der tilnærmer sig en asymptote indenfor forsøgsperioden. Tilsvarende forløb er observeret i andre batchforsøg, og det er påvist at jern(III)oxid reduktionen over tid kan begrænses af adsorption af Fe(II) eller dannelse af overfladecoatings der inhiberer fortsat jern(III)reduktion (Roden og Zachara, 1996). Tilsvarende er det vist at fjernelse af reduktivt opløst Fe(II), ved udskiftning af porevand, kan fremme fortsat jern(III)oxid reduktion (Roden og Urrutia, 1999). Den reduktive jernopløsning kan for prøverne i nærværende forsøg beskrives ved 1. ordenshastighedskinetik hvor jernreduktionen er kontrolleret af koncentrationen af reduktivt opløseligt $Fe(III)^0$ (ligning 1):

$$\frac{\partial Fe(II)}{\partial t} = -k_{red} Fe(III)^0$$

med løsningen (ligning 2):

$$Fe(II) = Fe(III)^0 (1 - e^{-k_{red}t})$$

hvor $Fe(II)$ er koncentrationen af opløst Fe til tiden t , $Fe(III)^0$ er den initiale koncentration af tilgængelige Fe(III)oxider, og k_{red} er 1. ordens ratekonstanten. Hvis det antages at Fe_{tot} -koncentrationen målt på suspensionen svarer til koncentrationen af opløst Fe(II), ses at data fitter godt til ligning (2) (Figur 9, Tabel 6):


Table 6. Nonlinear least-squares regression fit of data to equation (2)

Profil	r^2	P>F	Fe(III) ⁰	K _{red}
2504	0,833	**	146	0,123
6071	0,650	*	308	0,056
2587	0,999	***	482	0,695
5563	0,996	***	338	0,039
2109	0,987	**	422	0,089
2003	0,984	***	645	0,456
3017	0,985	***	979	0,044
7526	0,985	***	1008	0,037
3019	0,999	**	1109	0,025
3025	0,991	***	1188	0,041
1959	0,957	***	1519	0,090
2622	0,952	***	1824	0,068
5894	0,926	**	1949	0,069
5290	0,953	**	2148	0,049

Figure 9. Iron reduction kinetics illustrated for selected soil samples. Curves are non-linear least-squares regression fits of data to equation (2) using SigmaPlots curve-fitting procedure. Regression data in Table 6.

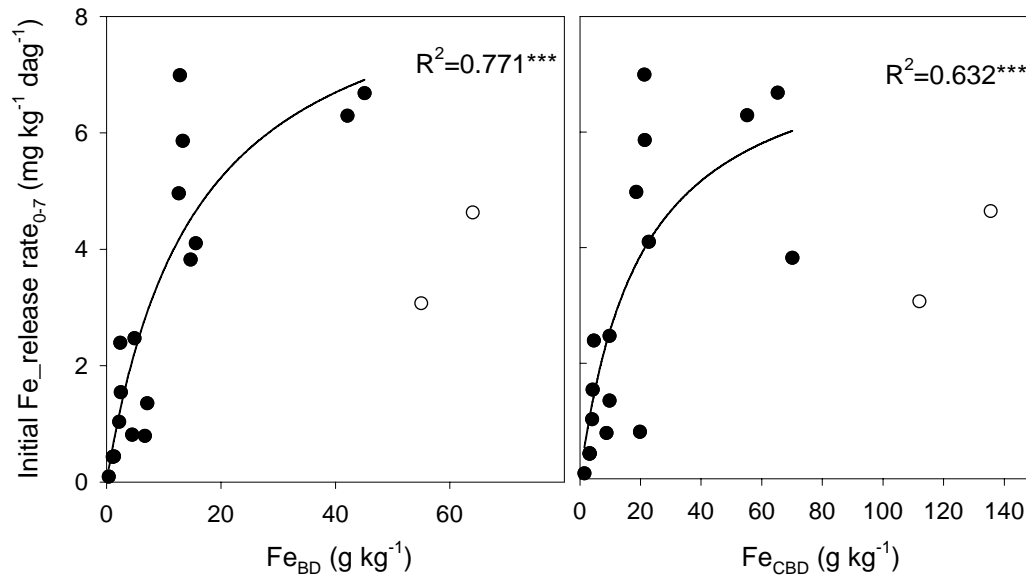
Den initiale Fe(III)oxid reduktionsrate er fundet at være afhængig af mængden af tilgængelig oxid-overflade (Roden og Zachara, 1986). Således varierer reduktionsrater med krystalstruktur, morfologi, partikelaggregering samt oxidindhold som følge af forskelle i mængden af tilgængelig oxidoverflade (Roden og Zachara, 1986). Roden og Zachara (1986) fandt at ved samme startkoncentrationer og normaliseret til jern(III)oxid-overfladeareal var de initiale reduktionsrater identiske for syntetiseret hematit, LSA- MSA- og HSA-Goethit samt amorf Fe, kun aggregeret ferrihydrit havde betydeligt lavere reduktionsrate. Endvidere fandtes i undersøgelsen at graden af Fe(III)oxid reduktion var lineært korreleret med oxidernes specifikke overfladeareal. Roden og Zachara (1996) fandt ligeledes at mængden af Fe(III) der blev reduceret i jordprøver inkuberet med jernreducerende bakterier var 5-50 gange større end mængden af Fe der kunne ekstraheres med ammonium oxalat eller hydroxylamine hydrochlorid, hvilket indikerer reduktion af krystallinske faser. I nærværende forsøg viser de forskellige scenarier for Fe-reduktion at der er store variationer i Fe-reduktionsraten mellem de forskellige jordprøver (Figure 9).

Samhørende plot af initiale Fe-reduktionsrater mod prøvens indhold af hhv. Fe_{BD} og Fe_{CBD} (Figure 10) viser at denne fitter rimeligt til et Monod vækstrate udtryk:

$$Fe_{red} = v_{max} \frac{[Fe(III)]}{K_s + [Fe(III)]}$$

Hvor Fe_{red} udtrykker mængden af Fe(III) reduceret per tidsenhed, v_{max} er den maksimale specifikke Fe(III) reduktionsrate, K_s er en affinitetskonstant for substratet (her Fe(III)), og $[Fe(III)]$ er den initiale substratkoncentration. Det fremgår at de to kurvefit i Figure 10 at

koncentrationen af Fe_{BD} er en lidt bedre forklaringsparameter end Fe_{CBD} i forhold til at forklare forskelle i initiale Fe-reduktionsrater, mens koncentrationen af Fe_{ox} ikke er korreleret med Fe-reduktionsraten (plot ikke vist). Tilsvarende sammenhæng mellem Fe(III)-reduktionsrate og Fe(III)-koncentration blev observeret af Roden og Zachara (1996) og Bonneville et al. (2004) for syntetiske Fe(III)oxider. Nærværende forsøg er det første der påviser denne relation for jernoxider i naturlige prøver.

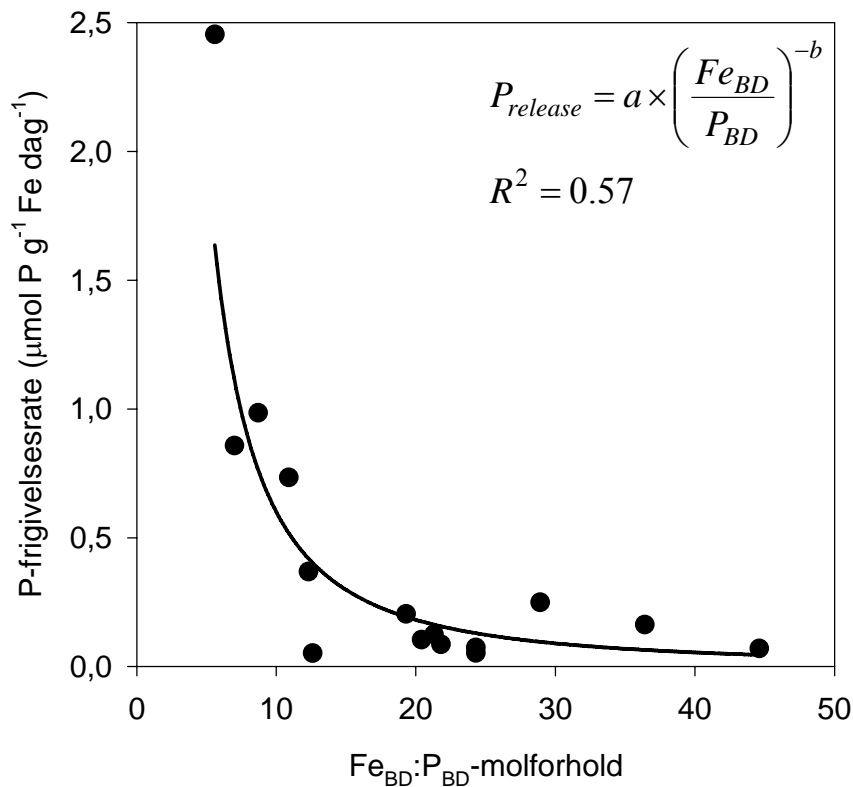


Figur 10. Initiale Fe-reduktionsrater som funktion af initiale koncentrationer af (a) Fe_{BD} og (b) Fe_{CBD} . Regressionen omfatter ikke de to punkter markeret med cirkel. Kurvelinjer er best fit af data til Monods vækstrate udtrykt ved hjælp af SigmaPlots kurve-fittings procedure. SE angiver standard error.

Beregning af mængden af reduceret Fe ved forsøgets afslutning viste at for størstedelen af prøverne udgjorde mængden af reduceret Fe fra 0.1 til 0.8% af Fe_{BD} -fraktionen. Enkelte prøver (3017, 3019, 7526) havde dog en højere reduktionsgrad fra 1.1 til 2.3% af Fe_{BD} , mens prøverne 4315, Ringf. og 9220 som er domineret af amorfe oxider havde en reduktionsgrad på hhv. 1, 6 og 8% af Fe_{ox} . De relativt lave reduktionsgrader kan være relateret til inhibering af fortsat Fe-reduktion ved adsorption af Fe^{2+} til oxidoverfladen. Fe-reduktionen må derfor forventes at være større i systemer for porevandet udskiftes kontinuert fx under forhold med konvektiv strømning. Der var ingen af de målte parametre der kunne forklare forskelle i mængden af reduceret Fe i nærværende forsøg, hvilket muligvis kan være et resultat af at fortsat Fe-reduktion blev inhiberet.

I forhold til fosforfrigivelse under anaerobe forhold viste undersøgelsen at $Fe_{BD}:P_{BD}$ -molforholdet var den parameter der var bedst korreleret med den normaliserede P-frigivelse (Figur 11). Relationen viser at MRP-frigivelsesraten aftager med stigende $Fe_{BD}:P_{BD}$ -molforhold. Der var ikke tilsvarende nogen god korrelation mellem $Fe_{ox}:P_{ox}$ eller $Fe_{CBD}:P_{CBD}$ -molforholdet og MRP-frigivelsesraten. Dette indikerer at BD-ekstraktionen er et godt estimat for den potentielt mobiliserbare Fe-fraktion, og den empiriske relation mellem MRP-frigivelseshastighed og $Fe_{BD}:P_{BD}$ -molforholdet giver mulighed for at estimere fosforfrigivelsen fra forskellige lokaliteter under anaerobe forhold, samt at definere et kritisk $Fe_{BD}:P_{BD}$ -molforhold i forhold til P-frigivelse under våde, anaerobe forhold. Det skal bemærkes at jf. diskussionen ovenfor så betyder forsøgsbetingelserne at også P-frigivelsesraten må forventes at være underestimeret. Nye mere

realistiske ”release-forsøg” med konvektiv strømning vil belyse dette og give mere realistiske Fe-reduktions og P-frigivelsesrater.



Figur 11. Normaliseret fosforfrigiveshastighed som funktion af jordens $\text{Fe}_{\text{BD}}\text{-P}_{\text{BD}}$ -molforhold. Kurvelinje er best fit af data ved hjælp af SigmaPlots kurve-fittings procedure.

Konklusioner

Nærværende projekt har i betydelig grad medvirket til at øge vidensgrundlaget omkring P-status, P-binding og P-tabsrisiko for organogene lavbundsjord. Med hensyn til organogene lavbundsjordens P-bindingsegenskaber samt muligheden for at kortlægge denne må det konkluderes:

- Organogene lavbundsjord er pr. massebasis generelt stærkt beriget på TP, hvilket vidner om generelt høje P-bindingskapaciteter.
- Indholdet af TP er direkte relateret til indholdet af vel-krystallinske Fe-oxider, og fosforbindingskapaciteten kan estimeres på baggrund af indholdet af Fe_{CBD} .
- Fosforbindingskapaciteten udtrykt ved indholdet af Fe_{CBD} varierer signifikant med kortlægningsparametre som georegion, jordart og okkerklasse, hvilket indikerer at der er grundlag for at differentiere mellem organogene lavbundsjord. På basis af det nuværende spinkle og ubalancerede datagrundlag må det dog frarådes at kortlægge lavbundsjord i forhold til P-bindingskapacitet. Endvidere må kortlægningsgrundlaget (kvartærgeologiske jordartskort (1:20.000 og 1:200.000) og okkerrisikoklasser) anses som utilstrækkelige til at fange den store geovariation der er på lavbundslokaliteter.

- Resultaterne i nærværende projekt har dog dokumenteret at der fremtidige muligheder for simpel estimering og kortlægning af lavbundsjordens P-bindingskapacitet.

I forhold til vurdering af parametre der anvendes i forbindelse med vurdering af P-tabsrisiko kan følgende konkluderes:

- Fosfortabsrisikoen under anaerobe forhold skal medtages ved vurdering af dyrkede lavbundsjordens P-tabsrisiko. P-tabsrisikoen vil oftest være x-x gange højere under anaerobe forhold. På basis af de målte koncentrationer som funktion af dybden, vurderes det at hele profilen bør inddrages ved vurdering af P-tabsrisiko fra lavbundsarealer.
- Fosfortabsrisikoen under såvel aerobe som anaerobe forhold er relateres til P-mætningsgraden og kan estimeres på bases af simple empiriske udtryk.
- Fosfortabsrisikoen kan ikke kortlægges, men kan estimeres på de konkrete arealer på bases af let-målelige BD-parametre (jf. Pt for højbundsjarde).

Referencer

Jensen, H.S. and Thamdrup, B. 1993. Iron-bound phosphorus in maine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction. *Hydrobiologia*, 253:47-59.

Litaor, M.I., Reichmann, O., Auerswald, K., Haim, A., and Shenker, M. 2004. The geochemistry of phosphorus in peat soils of a semiarid altered wetland. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68:2078-2085.

Litaor, M.I., Reichmann, O., Haim, A., Auerswald, K. and Shenker, M. 2005. Sorption characteristics of phosphorus in peat soils of a semiarid altered wetland. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69:1658-1665.

Olesen, S.E. 2004. Lavbundsjord typer. Opdeling af landbrugsarealer efter jordklassificering, okkerklasse, geo-region samt opdeling af organogene jorde efter kvartærgeologi. Notat til VMPIII-projekt ”Udpegning af risikoområder for fosfortab til overfladevand” 10 pp. Direktoratet for FødevarerErhverv, Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri.

Paludan, C. and Jensen, S.J. 1995. Sequential extraction of phosphorus in freshwater wetland and lake sediment: Significance of humic acids. *Wetlands*, 15(4):365-373.

Pant et al., 2002

Psenner, R. and Pucsko, R. 1988. Phosphorus fractionation: Advantages and limits of the method for the study of sediment P origins and interactions. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.*, 30:43-59.

Postma, D. 1983. Pyrite and siderite oxidation in swamp sediments. *J. Soil Sci.* 34:163-182.

Roden, E.E. og Zachara, J.M. 1996. Microbial reduction of crystalline iron(III)oxides: Influence of oxide surface area and potential for cell growth. *Environ. Sci. Technol.* 30:1618-1628.

Roden, E.E. og Urrutia, M.M. 1999. Ferrous iron removal promotes microbial reduction of crystalline iron(III) oxides. *Environ. Sci. Technol.* 33:1847-1853.

Roden, E.E. 2003. Fe(III) oxide reactivity toward biological versus chemical reduction. *Environ. Sci. Technol.* 37:1319-1324.

Röhrs, J. 1986. Sedimentations- und Eutrophierungsgeschichte der Salzburger Vorlandseen – sedimentchemische Untersuchungen für ein Sanierungskonzept und das Problem der Phosphor-Rücklösung. *Documenta naturae* (München), 31:1-105.

Schlichting, A.P., Leinweber, P, Meissner, R., Altermann, M. 2002. Sequentially extracted phosphorus fractions in peat-derived soils. *J. Plant. Nutr. Soil Sci.* 165:290-298.

Zinder, B. and Stumm, W. 1985. Die Auflösung von Eisen(III)oxiden; ihre Bedeutung im See und im Boden. *Chimia*, 39:280-288.