



**NIBIO**

NORSK INSTITUTT FOR  
BIOØKONOMI

# Organisk fosfor i innsjøsediment og tiltak for å redusere bidrag til eutrofiering

NIBIO RAPPORT | VOL. 4 | NR. 88 | 2018



Trine Eggen, Carlos Escudero, Nina Værøy, Atle Hauge  
Divisjon Miljø og Naturressurser, Avdeling Bioressurser og Kretsløpsteknologi

<b>TITTEL/TITLE</b> Organisk fosfor i innsjøsediment og tiltak for å redusere bidrag til eutrofisering	
<b>FORFATTER(E)/AUTHOR(S)</b> Trine Eggen, Carlos Escudero, Nina Værøy, Atle Hauge	

<b>DATO/DATE:</b> 05.07.2018	<b>RAPPORT NR./ REPORT NO.:</b> 4/88/2018	<b>TILGJENGELIGHET/AVAILABILITY:</b> Åpen	<b>PROSJEKTNR./PROJECT NO.:</b> 10887	<b>SAKSNR./ARCHIVE NO.:</b> 17/00314
<b>ISBN:</b> 978-82-17-02138-4	<b>ISSN:</b> 2464-1162	<b>ANTALL SIDER/ NO. OF PAGES:</b> 37	<b>ANTALL VEDLEGG/ NO. OF APPENDICES:</b> 4	

<b>OPPDRAAGSIVER/EMPLOYER:</b> Rogaland Fylkeskommune, Fylkesmannen i Rogaland, Vannområdet Klepp kommune, Miljødirektoratet	<b>KONTAKTPERSON/CONTACT PERSON:</b> Randi Storhaug, koordinator for Vannområdet Klepp kommune
---	---

<b>STIKKORD/KEYWORDS:</b> Organisk fosfor, sediment, eutrofiering, tiltak, gjødsel  Organic phosphorus, sediment, eutrophication, actions, manure	<b>FAGOMRÅDE/FIELD OF WORK:</b> Miljø, Fosforavrenning, Vannforvaltning  Environment, Phosphorus runoff, Water Management
--	--

<b>SAMMENDRAG/SUMMARY:</b> Sammendrag, se side 5.	
--	--

<b>LAND/COUNTRY:</b>	Norge
<b>FYLKE/COUNTY:</b>	Rogaland, Østfold
<b>KOMMUNE/MUNICIPALITY:</b>	Klepp/Time, Randaberg/Stavanger, Moss/Rygge/Råde/Våler
<b>STED/LOKALITET:</b>	Frøylandsvatnet, Hålandsvatnet, Vansjø

<b>GODKJENT /APPROVED</b> Øistein Vethe	<b>PROSJEKTLEDER /PROJECT LEADER</b> Trine Eggen
<b>NAVN/NAME</b>	<b>NAVN/NAME</b>

# Forord

Vann- og landbruksforvaltningen i Rogaland har i mange år hatt fokus på tiltak for å redusere avrenning til vassdragene. Husdyrgjødsel er organisk gjødsel og kan ha høy andel organisk fosfor. Spesielt viktig er å få kunnskap om fytinsyre. Fytinsyre er plantenes egen fosforlagringsforbindelse, omdannes svært langsom i miljøet, er lite plante- og algetilgjengelig, og er dermed en 'pool' for fosfor som over tid blir algetilgjengelig og kan bidra til eutrofiering ved høye konsentrasjoner. Nå har forvaltningen i Rogaland vært pådriver for å få mer kunnskap om organisk fosfor. Innvilget midler fra Rogaland Fylkeskommune, var opprinnelig tenkt å inkludere analyser fra fangdammer, sedimentasjonsdammer og sediment i Frøylandsvatntet og Hålandsvatntet. Dette for å kunne se sammenheng mellom effekten av avrenningstiltak og innhold i sediment ved ulike lokaliteter. På grunn av utfordringer med å finansiere opp prosjektet, ble den opprinnelige planen endret; ett vann til ble inkludert i prosjektet, Vansjø i Østfold, og undersøkelse av effekten av rensertiltak utgikk. I tillegg til finansieringen fra Rogaland Fylkeskommune, ble det innvilget støtte til prosjektet fra Miljødirektoratet og fra Fylkesmannen i Rogaland, Landbruksavdelingen.

Prosjektet er gjennomført av NIBIO i samarbeid med NIVA, COWI, Klepp kommune, Randaberg kommune, Time kommune, og Frivillige tiltak i landbruket. Også Fylkesmannen i Rogaland, landbruksavdeling, og Vannområdet Rogaland har bidratt med innspill.

Ansvarlig for gjennomføring av feltarbeid og sedimentprøvetaking var Nina Værøy, COWI, og sedimentprøvetaking ble gjennomført av Nina Værøy og Karl Otto Mikkelsen, COWI. Ansvarlig for etablering av analysemetodikk for bestemmelse av fytinsyre og dets nedbrytningsprodukter, samt alle kjemiske analyser, var Carlos Escudero-Oñate ved NIVA. Ove Bergersen og Hege Bergheim, NIBIO, gjennomførte sekvensiell ekstraksjon av sedimentprøver og enkelte støtteparametere i sedimentprøvene. Atle Hauge har bidratt med kunnskap om tidligere sedimentanalyser i fangdammer rundt Vansjø og Jærvassdragene. Også takk til Eva Skarbøvik og Hans Martin Hanslin for henholdsvis gjennomlesning og innspill, og vurdering av samspill mellom ulike faktorer. En stor takk til alle som har vært involvert fra vannforvaltning og ellers i Rogaland for gode diskusjoner og innspill, spesielt til koordinator for Vannområdet Jæren, Randi Storhaug.

Ås, 05.07.18  
Trine Eggen

# Innhold

1 Innledning.....	9
2 Feltarbeid, prøvetaking og metodikk .....	13
2.1 Frøylandsvatnet.....	14
2.2 Hålandsvatnet.....	15
2.3 Vansjø.....	17
3 Resultater .....	18
3.1 Sedimentets sammensetning og innhold av Fe, Ca, Al, Mn .....	18
3.2 Total P og orto.P .....	22
3.3 Potensiell bindingskapasitet for fosfor i sediment.....	23
3.4 Potensielt utlekkbart fosfor sediment (sekvensiell ekstrahering).....	25
3.5 Innhold av fytinsyre og nedbrytningsproduktene .....	26
3.5.1 Sum fytinsyre og nedbrytningsproduktene (sum IP1-IP6) .....	27
3.5.2 Nedbrytningsproduktene fra fytinsyre (IP1-IP5).....	27
4 Diskusjon.....	30
Referanser .....	36
Vedlegg.....	38

# Sammendrag

Fytinsyre er plantenes fosforlager, finnes i spesielt høyt nivå i korn, og kan finnes i relativt betydelige konsentrasjoner i enkelte typer husdyrgjødsel og jord. Fytinsyre er en inositol-ring (karbon-ring) med seks fosfat (forkortet IP6), og under omdanning blir en og en fosfat-gruppe frigitt (IP6-IP5-IP4-IP3-IP2-IP1-IP) til en til slutt har en ring uten fosfat (IP). Fytinsyre er ikke tilgjengelig for planter og i miljøet er omdanningen av fytinsyre til fosfat (orto.P) - som er den fosforformen som plantene tar opp - en langsom prosess. Fosfat bundet som organisk fosfor i fytinsyre utgjør dermed en 'fosfor-pool' som verken er plante- eller algetilgjengelig, men som over tid vil frigjøre fosfat som da blir plante- og algetilgjengelig. Alger kan under visse forhold produsere enzymer som spalter av organisk bundet fosfat, og det antas at nedbrytningsproduktene med få fosfatgrupper, IP1 og kanskje IP2, derfor under gitte forhold kan være algetilgjengelig.

Organisk bundet fosfat i sedimenter som blir spaltet av til algetilgjengelig fosfat kan enten i) frigjøres fra sediment, bli del av vannmassene og dermed algetilgjengelig, ii) bindes til oksider og inngå i den eksisterende andelen bundet fosfat som kan frigjøres når pH og oksygenforholdene endres, eller iii) reagere med for eksempel jern (Fe), aluminium (Al), magnesium (Mn) eller kalsium (Ca) og felles ut. Skjebnen til frigitt fosfat er avhengig av ulike forhold, blandt annet bindingskapasiteten i sedimentet. Det er kjent at fosfat bundet til oksider kan frigjøres ved vinddrevet resuspensjon i perioder med høy algeoppblomstring (pH og redoks-sensitiv mobilisering ved oksygenmangel og høy pH i vannet). Ved lav bindingskapasitet i sedimenter vil fosfat frigitt fra fytinsyre kunne tenkes frigjort ved vinddrevet resuspensjon også i perioder uten oksygenmangel og høy pH. Ettersom fytinsyre bindes svært sterkt til partikler, langt sterkere enn orto.P, vil tilførsel av fytinsyre eller nedbrytningsproduktene fra fytinsyre utkonkurrere binding av orto.P. I jord vil det gi økt fare for utlekking og avrenning av orto.P. Avrenning og tilførsel av fytinsyre til sediment med lav bindingskapasitet, kan bidra til frigjøring av bundet orto.P.

I prosjektet er analysemetodikk for kjemisk kvantifisering av fytinsyre og nedbrytningsproduktene etablert, for deretter å bli brukt til å undersøke konsentrasjonen av fytinsyre-basert organisk fosfor i sediment i tre eutrofe innsjøer - Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet (Rogaland) og Vansjø (Østfold). Hensikten med prosjektet har vært å øke kunnskapen om fosfor - med spesielt fokus på fytinsyre og nedbrytningsforbindelsene - i sediment som grunnlag for å vurdere intern-gjødsling som et problem i eutrofierte vann, og for å kunne prioritere ulike tiltaksbehov.

Det er kjent at husdyrgjødsel fra gris og spesielt fra fjørfe, inneholder høyere konsentrasjon av fytinsyre enn gjødsel fra storfe. Rogaland har høy husdyrtetthet, og det var derfor ikke uventet at eutrofierte vann har lokaliteter med høye konsentrasjoner eller andel fytinsyre-basert organisk fosfor i sedimentene. Derimot var det mer overraskende at det også var høye konsentrasjoner fytinsyre-basert organiske fosfor ved enkelte lokaliteter i Vansjø. Hovedfunnene var at konsentrasjonen av fytinsyre og dets nedbrytningsprodukter, var generelt til dels høye, og utgjorde opp mot 100% av total P konsentrasjonen på enkelte lokaliteter. Fosfor-mønsteret, konsentrasjonen og fordelingen mellom total P, fytinsyre og ulike fytinsyrenedbrytningsprodukter, i de tre vannene var ulike. De høyeste konsentrasjonene av total P ble målt i utvalgte lokaliteter i Hålandsvatnet og Frøylandsvatnet. Hålandsvatnet pekte seg ut med sediment med generelt høyere konsentrasjon av nedbrytningsprodukter med 1 og 2 fosfatgrupper (IP1 og IP2) enn de to andre vannene. Mobiliteten til fosfor-forbindelser i sediment ble vurdert. Resultatene viste generelt noe lavere innhold av redoks-labilt fosfor, men som i tidligere studier var pH-labilt fosfor dominerende og sediment i Vansjø hadde lavere potensiell fosforfrigjøring enn sediment i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet.

Fytinsyre bindes sterkt til partikler, og tiltak for å redusere avrenning blir dermed de samme som for å redusere erosjon; bufferzoner, sedimentdammer og fangdammer. I områder med høy bruk av fjørfe-

gjødsel, er det viktig at det gjøres erosjonsdempende tiltak, og at de blir designet og dimensjonert for effektiv partikkelsedimentasjon.

I erosjonsutsatte arealer er det ikke gunstig med bruk av gjødsel med høy andel fytinsyre, for eksempel fjørfe gjødsel. Dette fordi det vil ta lang tid før fosfor i fytinsyre blir gjort plantetilgjengelig og dermed fare for å erodere av før tatt opp av plantene. På åpne jorder, for eksempel grønnsaker, potet, gulrøtter etc, som er spesielt erosjonsutsatt, er dette viktig å vurdere i forhold til effektive tiltak for å hindre avrenning til resipienten.

Fosfor bør i prinsippet tilføres i en form som blir plantetilgjengelig over en vekstsesong, og ikke forblir i jorden og med stor fare for avrenning før neste vekstsesong.

Det beste føre-var-tiltaket for å redusere avrenning er derfor å sørge for omdanning av tungt plantetilgjengelig organisk P til mer plantetilgjengelig fosfat FØR brukt som gjødsel.

I eutrofe vann er det viktig å vurdere hvorvidt det forligger høy belastning av organisk fosfor, om dette allerede nå er potensielt algetilgjengelig, samt å bestemme bindingskapasiteten for fosfor i sedimentet. Det anbefales at det ikke bare analyseres for Fe, men at også andre elementer som er viktige for bindingskapasiteten eller utfelling av fosfor, dvs Al, Mn og Ca, inngår i vurderingen for sedimentets evne til å holde på fosfor under normale forhold - eller mulig mobilisering under ulike miljøforhold.

## English summary

Phytic acid is the phosphorous storage molecule in plants. The content of phytic acid is especially high in grains, and can be found in significant quantities in certain types of animal manure and soil. Phytic acid is an inositol ring (carbon ring) with six phosphates (aka IP6), and under conversion releases one phosphate group after another ( $IP6 \rightarrow IP5 \rightarrow IP4 \rightarrow IP3 \rightarrow IP2 \rightarrow IP1 \rightarrow IP$ ) until left with a ring without phosphate. Phytic acid is not bioavailable for plants. In the environment, the transformation of phytic acid to phosphate – which is the phosphorous species available for plant uptake – is a slow process. Phosphate as organically bound in phytic acid are a “phosphorous pool”, which is inaccessible to plants and algae. However, over time the phosphate releases, and then becomes accessible. Algae can produce enzymes that split off organically bound phosphate. It is suggested that the degradation products of phytic acid with few phosphate groups (IP1 and possibly IP2) might be bioavailable to algae. This means, that sediments with a high content of phytic acid-degrading products with few phosphate groups (IP1 and IP2) release organic bound phosphate which might be available to algae during re-suspension if sediment have low bounding capacity.

Organically bound phosphate that is released to phosphate in sediment can either i) be transferred from the sediment, enter the water body, and become available for algae or ii) be bound to oxides and thereby be part of the of phosphate that can be released when pH and oxygen levels change due to algal blooming, or iii) precipitate in reaction with e.g. Fe, Al, Mn and Ca. The fate of phosphate released from the organically bound fraction is dependent on a variety of conditions, among others the binding capacity of the sediment. It is known that phosphate bound to oxides can be released with wind re-suspension in periods with algae blooming (pH and redox-sensitive mobilization). If low binding capacity in sediments, phosphate spitted off from phytic acid might be mobilized also during wind re-suspension even in periods without algae blooming. Since phytic acid is stronger bound to particles than phosphate (orto.P), application of phytic acid in soil will outcompete orto.P, and led to enhanced risk for leaching of orto.P. Runoff and new supply of phytic acid to sediments with low binding capacity might increase release of bound orto.P.

In this project, methods for chemical quantification of phytic acid and the degraded products are established in order to characterize the levels of phytic acid-based organic phosphorous in the sediments of three eutrophic lakes – Frøylandsvatnet and Hålandsvatnet (Rogaland) and Vansjø

(Østfold). The aim of the project have been to increase knowledge about phosphorous – particular focus at phytic acid based organic phosphorus – in sediment as a basis for considering internal loading as a problem in eutrophic water, and in order to prioritize different needs for action.

Manures from swine and poultry contain higher concentrations of phytic acid than manure from cattle. Rogaland has a high livestock density, and a high concentration/proportion of phytic acid-based organic phosphorous in the sediment was expected. However, it was a surprise that certain sites in Vansjø also showed high concentrations of phytic acid-based organic phosphorous. One of the main findings was a general high phytic acid based organic phosphate, and relative to total P comprised nearly 100% in some locations. The phosphorus pattern – the concentration and distribution between Total P, phytic acid (IP6) and different degradation contaminants (IP1-IP5) – in the three lakes differed clearly. The highest concentration of Total P was measured in some of the locations in Hålandsvatnet and Frøylandsvatnet. The sediment in Hålandsvatnet had a general higher concentration of IP1 and IP2 than the other two lakes. Assessment of the mobility of phosphorus in sediment was performed. The results showed generally slightly lower redox-labile, and as in previous studies, pH-labile phosphorus dominated and the sediment in Vansjø had lower potential for phosphorus mobility than in the two other lakes.


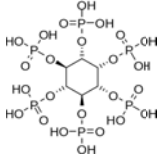
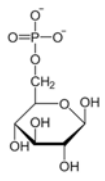
Phytic acid is strongly bond to particles, and measures for reducing transfer to nearby recipients are therefore the same as for reducing erosion; e.g. buffer zones, sediment dams and constructed wetlands. In areas with high risk for erosion and application of poultry manure, there is a greater need for implementing erosion-reduction measures; e.g. buffer zones, sediment ponds and wetlands. In areas with high application of poultry manure as fertilizer, it is important that measures are designed and dimensioned for effective particle sedimentation.

On a theoretical basis based on the fact that phytic acid is not available for plants before transformed to phosphate, it is not advised to apply poultry manure as fertilizer on open cultures, for example for production of vegetables that have a higher risk of erosion than grass cultivation. In principle, one should apply phosphorous in a form that is plant-available within one growth season and does not accumulate in the soil and risk eroding during the winter period.

The best precautionary measure for reducing runoff or leaching phosphorous is to ensure the conversion of less plant available phosphate to more plant-available phosphate BEFORE it is applied as fertilizer.

In eutrophic water, it is important to evaluate the organic phosphorus loading, its potential for algae availability, determine the binding capacity of the sediment which not only should include Fe, the today practice, but also Al, Mn and Ca.

# Forkortninger og forklaringer om fosforforbindelser

Forkortelse	
<b>Orto.P</b>	<p>Orto.P er benevning ofte brukt for fosfat, <math>\text{PO}_4^{2-}</math>, som er den plante- og algetilgjengelige formen av fosfor (<math>\text{HPO}_4^-</math>, <math>\text{H}_2\text{PO}_4</math>).</p> 
<b>Organisk P</b>	<p>Fosfat som er del av et organisk molekyl. Planter tar i all hovedsak opp kun orto-fosfat og i svært liten grad organiske fosforforbindelser. Fosfat som foreligger som organisk P må spaltes av før de blir biotilgjengelige for opptak av planter. Mens enkelte organiske fosfor-forbindelsene (lipider, ATP, DNA) omsettes generelt raskt av mikroorganismer i jord ved hjelp av ulike fosfataser, er omdanning av fytinsyre og dets nedbrytningsforbindelser med mange fosfat-grupper, en langsom prosess.</p>
<b>Fytinsyre (IP)</b>	<p>Fytinsyre er plantenes fosforlagringsforbindelse og er et 6-karbon molekyl som har en fosfatgruppe knyttet til hvert av de 6 C-atomene, <u>I</u>nositol-1,2,3,4,5,6-hexakisphosphate, forkortet IP6. Korn er for eksempel rik på fytinsyre, og utgjør hovedandelen av total fosfor.</p> 
<b>Nedbrytningsprodukter av fytinsyre</b>	<p>Nummeret etter IP, forteller antall fosfat-grupper på forbindelsen. Fosfatgruppene i fytinsyre, IP6, spaltes av og det blir en mindre fosfatgruppe for hvert nedbrytningstrinn; <math>\text{IP}_6 \rightarrow \text{IP}_5 \rightarrow \text{IP}_4 \rightarrow \text{IP}_3 \rightarrow \text{IP}_2 \rightarrow \text{IP}_1 \rightarrow \text{IP}</math>.</p>
<b>Glukose 6-fosfat</b>	<p>En forbindelse som strukturelt ligner på IP1, og som er et eksempel på at alger kan også nyttiggjøre seg organisk fosfat (Ren m.fl. 2017).</p> 



# 1 Innledning

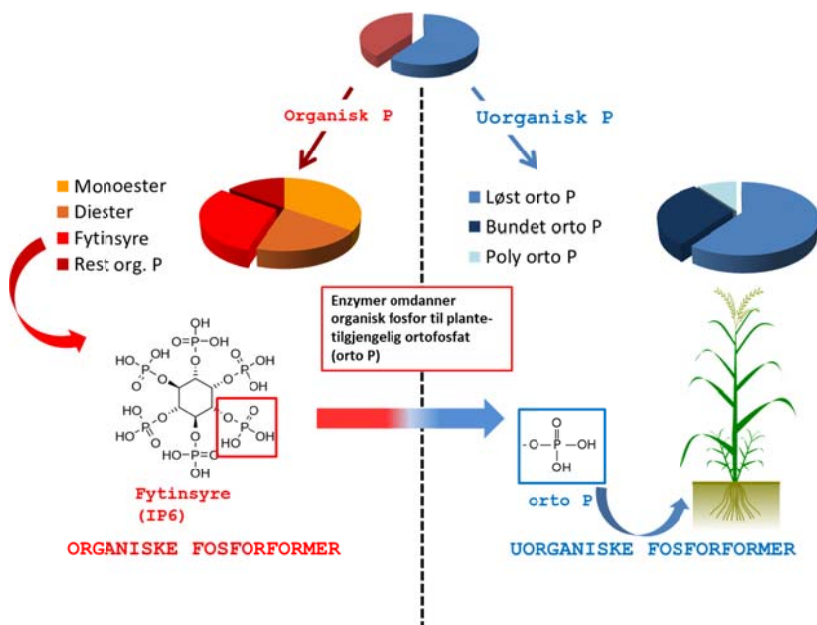
## Bakgrunn

Avrenning og utslipp av fosfor er en utfordring i forhold til å innfri kravene i vannforskriften. Utslipp av fosfor kan føre til algeoppblomstring og redusert biologiske mangfold. I tillegg kan også kvaliteter som badevann, fiske, drikkevann for dyr m.m forringes.

Jæren er et område med eutrofieringsutfordringer på grunn av høy husdyrtetthet og stor andel dyrka jord, mens Vansjø har høy belastning fra jordbruk (hovedsakelig korndyrking, noe potet og grønnsak, og noe husdyr), samt avløp. Vansjø har i tillegg naturlig belastning fra marin leire med mineralisk fosfor (apatitt-P).

På Jæren og i Vansjøs nedbørfelt (Vannområde Morsa) har det vært gjennomført en lang rekke tiltak for å redusere fosfor-avrenning fra landbruket, med blant annet restriksjoner på (husdyr)gjødselbruk, gjødselplaner, buffersoner, fangdammer og redusert jordarbeiding. Av hensyn til vannkvaliteten er det i noen vannområder innført spesielle forskrifter om miljøtiltak med virkemidler knyttet til disse. Det er også stilt spesielle miljøkrav i jordbruket – som 2 meter buffersone langs vassdrag for å mot ta produksjonstilskudd. Dette har hatt effekt, men miljømålene er ikke nådd i alle vannforekomster, og det gjenstår enda arbeid og flere ubesvarte spørsmål.

Fosfat inngår i en rekke organiske forbindelser i celler fra planter, dyr og mennesker; for eksempel fosfolipider (cellemembraner), energimolekyler som ATP, arvemateriale DNA eller fytinsyre. Planter tar i all hovedsak opp kun løst fosfat (orto-fosfat = orto.P) og i svært liten grad organiske fosforforbindelser. Fosfat som foreligger som organisk P må derfor spaltes av før det blir biotilgjengelige for opptak av planter (Figur 1).



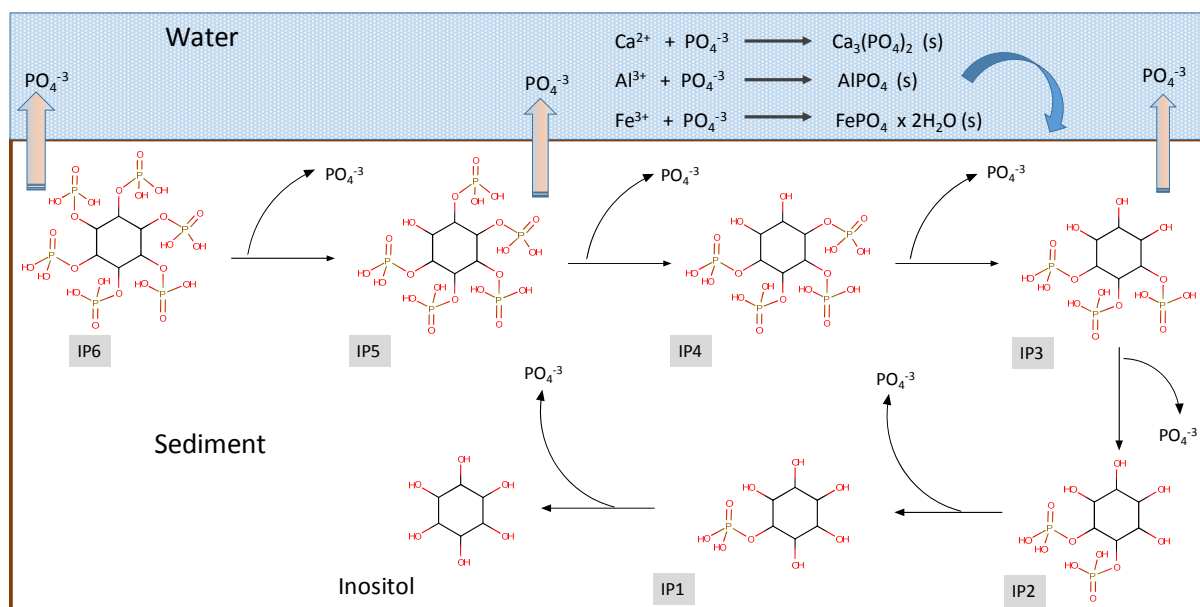
Figur 1 Illustrasjon laget for VRI-erfæringsprosjekt (Rogaland) for å vise at husdyrgjødsel består både av uorganisk og organisk fosfor, og at organisk bundet fosfat må omdannes til løst fosfat (orto.P) for å bli plantetilgjengelig.

Fytinsyre er plantenes egen fosforlagringsforbindelse og er en høykonsentrert fosfor-forbindelse (6 fosfatgrupper pr forbindelse). Fosfatgruppene frigjøres fra fytinsyreforbindelsen ved hjelp av fytaser (enzymmer). Mens drøvtyggere har et fordøyelses som kan spalte av fosfatgruppene i fytinsyre og dermed nyttiggjøre seg fosfor til oppbygging av biomasse/vektøkning, er for eksempel gris og fjørfe

ikke i stand til å nyttiggjøre seg fosfatgruppene i fytinsyre. Korn er spesielt rikt på fytinsyre, og når korn er brukt som kraftfôr til gris og fjørfe tilsettes enzymet fytase i fôret for at fosfatgruppene skal spaltes og bli tilgjengelig for opptak og utnyttelse. Til tross for enzymtilsetning, ikke alle fosfatgruppene frigjøres, og en viss andel ikke-omdannet fytinsyre eller nedbrytningsproduktene av fytinsyre vil følge feces og havne i gjødsla. En lang rekke studier helt tilbake fra tidlig 2000-tallet har karakterisert organisk fosfor i ulike gjødslertyper og vist at gjødsl fra gris og fjørfe har høyere andel fytinsyre-basert organisk P enn gjødsl fra storfe. Flere studier undersøker også skjebnen til organisk P i jord og avrenning fra landbruket (He og Honeycutt, 2001; He m.fl. 2003; He m.fl. 2006, He m.fl. 2008; He m.fl. 2010; Pagliari og Laboski 2012; Toor m.fl. 2003, Bourke m.fl. 2009).

Fytinsyre og noen av nedbrytningsproduktene er lite plante- og algetilgjengelig. Ettersom de også omdannes svært langsomt i miljøet, vil de foreligge lenge i jord før de blir gjort tilgjengelig som fosforkilde for planter. På grunn av dette, er det en viss risiko for å bli transportert til nærliggende resipienter innen det organisk bundet fosfatet i fytinsyre blir gjort tilgjengelig for plantene.

Når transporteres til ferskvannssedimenter, utgjør fytinsyre og nedbrytningsproduktene en 'fosfor-pool' som over tid vil spalte av fosfatgrupper som vil kunne lekke fra sedimentfasen til vannmassene som algetilgjengelige fosfatgrupper og dermed bidra til eutrofiering hvis de foreligger ved høye konsentrasjoner. Om fosfatet vil lekke til vannmassene eller bindes til sedimentet vil avhengig av de gitte forholdene og sammensetningen av sedimentet. Hvordan fytinsyre (også forkortet IP6) i sediment avspaltes en og en fosfatgruppe (IP6→IP5→IP4→IP3→IP2→IP1) og videre til inositol (IP) (et 6 C-ring molekyl uten fosfat), og mulig reaksjonsmuligheter for løst fosfat er illustrert i figur 2. Løst fosfat kan enten sorberes til partikler (oksid) eller organiske materiale, reagere med uorganiske elementer som jern (Fe), aluminium (Al), mangan (Mn), kalsium (Ca) og felles ut, eller inngå i den algetilgjengelige fosfatfraksjonen.



**Figur 2** Illustrasjon som viser omdanning av organisk bundet P i IP6 (fytinsyre) til IP, og hvordan en fosfat-gruppe spaltes av i hvert trinn, og frigitt fosfat (orto.P) transporteres fra sediment til vannfasen. Illustrer også hvordan fosfat kan reagere med  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  eller  $\text{Fe}^{3+}$  og felles ut. Fosfat har høy bindingsevne til Fe-, Al- og Mn-oksid – spesielt Fe- og Al-oksid forefinnes i høye konsentrasjoner i ferskvannssediment. Tilgjengelig bindingskapasitet vil påvirke omfanget av sorpsjon av frigitt fosfat til oksid.

Selv om løst fosfat er den foretrukne fosfor-formen til alger, er det vist at løst organisk fosfor (som for eksempel glukose-6-fosfat, se forklaringer og forkortninger side 8) er tilgjengelig for flere typer alger (Ren m.fl. 2017). Mange alger kan produsere enzymer som spaltes av fosfat. Glukose-6-fosfat er lik den kjemiske strukturen til IP1, og det er derfor antatt at nedbrytningsprodukter fra fytinsyre som inneholder en- eller to fosfatgrupper (IP1 og IP2), kan være algetilgjengelig.

Fosfatgrupper i andre organiske forbindelser som fosfolipider, arvestoff og genmateriale, frigjøres av flere typer fosfat-spaltende enzymer, og de er også langt mer utbredt enn fytase. De er derfor langt raskere mineralisert av mikroorganismer i jord. Det gjør at disse organiske fosfat-forbindelsene vil være relativt lett plantetilgjengelig. Avspaltning av fosfat fra fytinsyre og muligens nedbrytningsprodukter med 5, 4 fosfatgrupper (IP6, IP5), er avhengig av enzymet fytase, mens videre avspaltning av fosfatgrupper fra de med få fosfatgrupper (IP1, IP2) skjer også ved hjelp av ulike fosfataser. Det er ikke helt klart fra litteraturen hvilke enzymer som dominerer i avspaltning av fosfat fra nedbrytningsproduktene IP3 og IP4.

Det er kjent at det kan være stor differanse mellom total P og løst fosfat i avrenning fra landbruksområder. Det betyr at en stor andel enten er partikkelbundet-fosfat, organisk fosfor, eller fosfat som foreligger som uorganisk fosfat som for eksempel polyfosfat. I tidligere litteratur, utgjør polyfosfat en liten andel av total P.

Jæren Vannområde har beregnet at ca. 70 % av de totale næringstilførselene til Jærvassdragene kommer fra landbruket, og hoveddelen av næringsstoffene er fra husdyrgjødsel. Det er dermed av stor interesse for Jæren Vannområdet og få mer kunnskap om fytinsyre og dets nedbrytningsprodukter i gjødsel og skjebnen i miljøet.

Inntil rundt 2010 har vann- og landbruksforvaltningen i Norge vært lite bevisst på mulig betydning av organisk fosfor i forbindelse med tiltak for å forbedre vannkvaliteten, men på grunn av høy husdyrtetthet har Rogaland og Jæren Vannområdet hatt fokus på temaet i flere år. Rogaland Fylkeskommune finansierte et VRI-erfaringsprosjekt 'Karakterisering av fosforsammensetning i husdyrgjødsel' i 2012-2013. Hensikten med prosjektet var å sette fokus på organisk P i gjødsel og at organisk P var noe annet enn løst eller partikkelbundet fosfat (Eggen m.fl. 2013). Prosjektet resulterte i en dialogkonferanse om temaet.

I forlengelse av dette arbeidet finansierte Landbruksdirektoratet et prosjekt hvor hensikten var å karakterisere fosfor i ulike typer husdyrgjødsel, å vurdere om ulike lagringsmetoder påvirker fordeling av fosforformer, samt å karakterisere fosforformer i prøver fra jord med lav og høy fosfortilgjengelighet og i fangdamsediment. På grunn av problemer med bruk av den gang mest vanlig metoden (en enzymatisk og indirekte måte og vurdere fytinsyre), oppga vi denne metoden, og valgte å benytte den vanlige antagelsen at mesteparten av differansen mellom Total P og orto.P, er organisk P. Etter diskusjoner med NIVA (Norsk Institutt for Vannforskning), som ikke var del av prosjektet men interessert i problemstillingen, ble noen utvalgte prøver fra prosjektet analysert for fytinsyre (IP6) ved bruk av en semi-kvantitativ metodikk basert på ionekromatografi. Dette ga oss muligheten til å kunne gjøre relative sammenligninger av ulike prøver. Resultatene indikerte at hovedandelen av fytinsyre i jord både med lav og høy fosfortilgjengelighet (P-AL), var bundet til jern/aluminiumsoksider (henholdsvis omkring 90 og 67%), og at total-konsentrasjonen var over fem ganger høyere i jord med P-AL 22 enn P-AL 4. Prosjektet viste også at hovedandelen fytinsyre i kyllinggjødsel var lett-løselig (ca. 50%) eller bundet til kalsium (ca 45%) mens i gris- og kugjødsel foreslå rundt 80-90% i den lett-tilgjengelig fraksjonen og kun noen prosent bundet til kalsium.

### **Analysemetodikk for karakterisering av fytinsyre**

Analysemetodikk for bestemmelse av organisk P har vært en stor utfordring. Dette er blant annet dokumentert og omtalt i review av Menezes-Blackburn m.fl. (2013). Lenge var den mest anvendte metoden for karakterisering av organisk P en indirekte metode (ikke en kjemisk bestemmelse) hvor

mang brukte fosfat-spaltene enzymer. Ulike fosfataser og fytaser, er forskjellige i deres substratspesifisitet, så ved å tilsette ulike enzymer og deretter måle deres effekt på fosfat-avspaltning som økning i løst fosfat, får man en indikasjon på hvilke organiske P-forbindelser som er tilstede. Dette er en metodikk hvor det er mange faktorer som innvirker på resultatene, og metoden egner seg ikke til kvantitativ bestemmelse av fytinsyre og nedbryningsprodukter.

Mangelen på standardiserte (og rimelige) kjemiske analysemetoder gjøre at en kan ikke uten videre sammenligne resultater mellom ulike studier, men at man primært kan bruke resultatene til relativ sammenligning i en studie samt sammenligne trender mellom ulike studier.

Det er vanlig praksis å definere organisk P som differansen mellom Total P og orto.P. Tidligere undersøkelser har vist at alkalisk ekstraksjon (NaOH) er den fraksjonen hvor det er høyest andel organisk P, og en del undersøkelser har derfor valgt å analysere for Total P og orto.P kun alkalisk ekstraksjon og kun Total P i de tre andre ekstraktene (Molversmyr og Andersen, 2006, Molversmyr 2010).

Fytinsyre og nedbrytningsproduktene kan også bestemmes ved bruk av væskechromatografi koblet til High Resolution Mass Spectrometry (LC-HRMS). Analysemetodikken benyttet i denne rapporten er LC-HRMS, spesifikt en LC-ESI(-)-QTOF teknologi (Sjöberg m.fl. 2016).

### **Prosjektmål**

Hensikten med prosjektet har vært å bidra til økt kunnskap om fosfor i sediment som grunnlag for å kunne vurdere intern-gjødsling som et problem i eutrofierte vatn, og for å kunne prioritere ulike tiltaksbehov opp mot hverandre. I områder med høy husdyrtetthet kan konsentrasjon og andelen organisk fosfor være vesentlig. Et viktig mål med prosjektet har vært å etablere kjemisk analysemetodikk for bestemmelse av fytinsyre (plantens fosforlager) og dets nedbrytningsprodukter, og deretter anvende metoden i sedimentprøvene fra tre vann med eutrofieringsproblematikk, Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet (Rogaland) og Vansjø (Østfold).

Fosfat bindes sterkt til Fe, og for å vurdere sedimentets bindingskapasitet har Total Fe og forholdet mellom Tot.Fe og Total P vært bestemt i både Hålandsvatnet og Frøylandsvatnet (Molversmyr og Andersen, 2006, Molversmyr 2010). Fosfat bindes også til Al, Ca og Mn, og selv om det er mindre kjennskap til kjemien og bindingsegenskapene og utfellingsproduktene mellom disse elementene og fosfor, er disse elementene også analysert for i prosjektet.

## 2 Feltarbeid, prøvetaking og metodikk

Sedimentprøver fra tre ulike vann med alle eutrofieringsproblemer inngikk i denne undersøkelsen; henholdsvis Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet på Jæren, et område med høy husdyrtetthet, og Vansjø i Østfold. Sedimentprøvene ble analysert for fosforbindelsen fytinsyre og dets nedbrytningsforbindelser, Total P og orto.P. I tillegg til Fe, Al, Ca og Mn som alle sorberer og/eller reagerer med fosfor, ble parametere som blant annet pH, tørrstoff og glødetap bestemt. Sedimentprøvetaking i alle tre vann, ble gjort av COWI. En nærmere beskrivelse av prøvetaking og analysemetodikk er gitt i henholdsvis vedlegg 1. En separat feltrapport som inkluderer feltobservasjoner med bilder følger i vedlegg 4. En kort beskrivelse følger her.

**Prøvetaking:** Prøvepunktene ble valgt med bakgrunn i tidligere sediment prøvetakninger; sedimentprøver fra seks lokaliteter i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet, og ni i Vansjø. Sedimentkjernene ble splittet i fire, men kun ved noen utvalgte lokaliteter ble det analysert i de to øverste sjiktene. I Vansjø var vanninnholdet generelt lavere enn de to andre vannene, og splitting av sedimentkjerner var uproblematisk, mens høyere vanninnhold i sedimentene i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet, vanskeliggjorde splittingen betydelig. I sedimentkjerner hvor det i de øverste sjiktene kun var vann, er det første sjiktet som lot seg separere til en egen prøve å betrakte som øverste sjikt, s1, og det påfølgende sjikt s2. Ved noen lokaliteter var splittingen så utfordrende at det var vanskelig å avgjøre hvor i kjernen grensen mellom sediment og løst materiale skulle gå. For noen lokaliteter med de mest vannholdig sediment, er det ikke gitt at s1 faktisk er øverste sjikt, men s2. Oversikt over alle sedimentprøver som ble tatt, hvor mange sjikt som var mulig å separere, og vekten av hver prøve er vist i tabell V1 i vedlegg 1.

I tidligere sedimentundersøkelser av de samme tre vannene, er det de øverste 0-3 cm som er prøvetatt og karakterisert (Andersen og Færøvik, 2006; Mølversmyr og Andersen, 2006; Mølversmyr 2010). I og med at det i denne undersøkelsen ble brukte en annen metode for sedimentprøvetaking og sjikting som førte til mindre tydelige sjikt, må en ta det i betraktning når en sammenligner resultater fra denne undersøkelsen men tidligere data.

**Prøveopparbeiding:** Sedimentene ble homogenisert under anaerobe forhold ( $N_2$ -atmosfære) og deretter ble prøver tatt ut for bestemmelse av redusert og oksidert jern som et mål på redoksforholdene. Videre håndtering av sedimentene og uttak av prøver for sekvensiell ekstraksjon, bestemmelse av tørrstoff (TS), glødetap og gløderest av tørrstoff, pH, og ledningsevne ble gjennomført på benk og tilgang på oksygen.

**Analysemetodikk:** For metodikk for bestemmelse av tørrstoffinnhold, glødetap, pH-verdi, to- og treverdig jern ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), metallanalyser (vedlegg 1), og fytinsyre (IP6) og nedbrytningsproduktene (IP1-5) (vedlegg 2).

### Sekvensiell ekstraksjon – vurdering av potensielt mobilisering/frigjøring av fosfor:

Det finnes mye litteratur om sekvensielle ekstraksjonsmetoder og ulike løsemidler. I denne undersøkelsen brukte vi en litt modifisert prosedyre som tidligere er anvendt i de samme vannene (Andersen og Færøvik, 2007; Mølversmyr 2010; Mølversmyr og Andersen 2006). Følgende løsemidler og forventede fosfor-fraksjoner ble det ekstrahert for: i) fosfor i porevann og lettøselig fosfor med ammoniumklorid,  $NH_4Cl$ ; ii) redoks-labil fosfor, dvs bundet til jernhydroksid og manganforbindelser, som frigjøres under reduserende forhold med dithionitt,  $Na_2S_2O_4$ ; iii) pH labil fosfor, dvs fosfor bundet til metalloksider (særlig Fe og Al), inkluderer også organisk P, og som blir frigjort ved høy pH med NaOH; og iv) fosfor primært bundet til kalsiummineraler, ofte som tungt løselig apatitt med HCl.

Kort beskrevet så ble 1 gram våtvekt sediment tilsatt 25 ml løsemiddel, ristet på ristebord (125 rpm) før sentrifugering (10.000 rpm) i 5 min, filtrer gjennom 0,45  $\mu m$  cellulose acetat filter, vannfasen tas over i en målekolbe, nye 25 ml løsemiddel tilsettes, ristes opp, sentrifugeres, filtreres på nytt og vannfasen tas over i målekolben (nærmere detaljer se vedlegg 1).

Sekvensiell ekstraksjon ble utført med fire utvalgte lokaliteter i hvert av vannene.

## 2.1 Frøylandsvatnet

Det foreligger allerede kartlegging av fosfor tilstanden i sediment fra Frøylandsvatnet, bland annet fra 2005 (Molversmyr og Andersen 2006). I den tidligere kartleggingen inngikk 7 prøvepunkter, og 5 av de inngikk den nye undersøkelsen. Felles lokaliteter i disse kartleggingene er: F1, F2, F4, F5 og F6 (Tabell 1, Figur 3). Prøvelokaliteten F3 ble flyttet fra tidligere undersøkelse til en grunn bukt lengre sør mot Bryne. Fra disse 6 lokalitetene, ble bestemmelse av fytinsyre og nedbrytningsprodukter, samt vurdering av tilgjengeligheten (sekvensiell ekstraksjon) utført i sediment fra F1, F3, F4 og F5.

Tabell 1. Prøvestasjoner i Frøylandsvatnet med koordinater oppgitt i UTM 32, prøvedyp, temperatur og oksygeninnhold i bunnvannet.

UTM 32				Temperatur °C bunnvann	Oksygen mg/l bunnvann
Stasjon	Nord	Øst	Dybde meter		
F6	6519903.58	309175.84	8	17	9
F5	6519426.73	308706.28	6	17	9,5
F4	6518188.93	308288.72	6	17	9,2
F3	6515791.41	307044.16	1	16,3	9,6
F2	6516150.2	307155.76	7,5	17	9,4
F1	6516833.89	307799.43	27	10	0,5



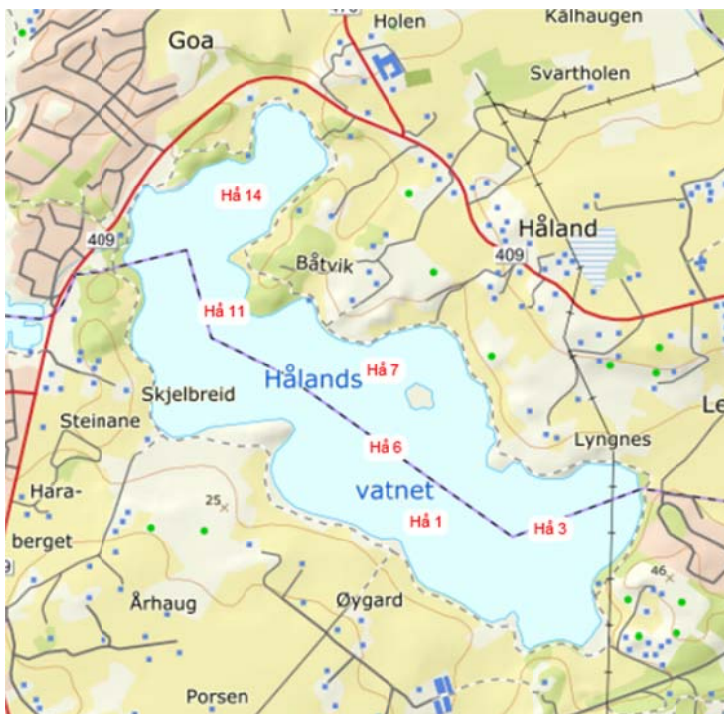
Figur 3. Lokalitetene for årets prøvetaking i Frøylandsvatnet.

## 2.2 Hålandsvatnet

I Hålandsvatnet ble seks, H1 (gitt navnet HÅL i 2010), H3, H6, H7, H11 og H14, av totalt 14 prøvepunkter som inngikk i en kartlegging av P-tilstanden i sediment i Hålandsvatnet fra 2009 (Molversmyr 2010) prøvetatt; det var (tabell 2, Figur 4).

Tabell 2. Prøvestasjoner i Hålandsvatnet med koordinater oppgitt i UTM 32, prøvedyp, temperatur og oksygeninnhold i bunnvannet.

UTM 32				Temperatur °C bunnvann	Oksygen mg/l bunnvann
Stasjon	Nord	Øst	Dybde meter		
H1	6541775.25	306691.53	25	10,3	0
H3	6541783.54	307118.17	14	12,2	0
H6	6542008.45	306527.6	16	12	0
H7	6542279.65	306495.2	7	17,9	9,8
H11	6542428.55	305939.29	11	13,6	0
H14	6542815.52	305970.37	13	12	0



Figur 4. Lokaltetene for årets prøvetaking i Hålandsvatnet.



## 2.3 Vansjø

I Vansjø ble det tatt sedimentprøver fra 9 lokaliteter, V1-V9 (tabell 3, Figur 5), hvorav sediment fra V1, V4, V7 og V8 ble analysert for fytinsyre og nedbrytningsprodukter, samt nærmere undersøkelse av tilgjengelighet.

Tabell 3. Prøvestasjoner i Vansjø med koordinater oppgitt i UTM 32, prøvedyp, temperatur og oksygeninnhold i bunnvannet.

UTM 32				Temperatur °C bunnvann	Oksygen mg/l bunnvann
Stasjon	Nord	Øst	Dybde meter		
V1	6587379.09	598629.08	3,4	20	9
V2	6589015.53	598153.05	5,5	19,7	8,7
V3	6590183.05	598989.95	6	19	8,6
V4	6591614.22	601142.02	4,5	20,4	8,8
V5	6589321.75	600545.07	5,5	19,5	8,7
V6	6587169.62	601169.39	6,5	19	8,7
V7	6585849.18	603017.14	12	18,8	8,2
V8	6584703.45	604369.75	27	13	6
V9	6585851.35	604247.15	32	12	6



Figur 5. Lokalitetene for årets prøvetaking i Vansjø.

## 3 Resultater

En oppsummering av resultatene følger her, mens en mer grundigere kommentar om resultatene ligger i vedlegg 3.

### 3.1 Sedimentets sammensetning og innhold av Fe, Ca, Al, Mn

Vanninnhold i sedimentprøvene i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet var relativt like, henholdsvis (rundt 70-90%), og var generelt høyere enn i Vansjø (rundt 60-80%) (Tabell 4, Figur 6). Sediment i Vansjø er marin avsetning og inneholder mye leire og har lavere innhold av organisk materiale (6-10 %) enn sediment i Hålandsvatnet og Frøylandsvatnet (med unntak for en lokalitet mellom 15-35%).

Det var ingen klare forskjeller å finne i pH i sediment; rundt 5,3 og 7,05 i alle vannene.

Andelen redusert jern,  $Fe^{2+}$ , i forhold til oksidert jern,  $Fe^{3+}$ , varierte mye mellom lokalitetene i alle tre vannene, men generelt inneholder leirholdig sediment i Vansjø mer redusert  $Fe^{2+}$  enn Hålandsvatnet og Frøylandsvatnet. Det var problemer med å prøveta godt bevarte sedimentlag og det kan være lokaliteter som er mer reduserende enn prøveresultatet viser.

Konsentrasjonen av Total Fe (Tot.Fe) varierte mye i Frøylandsvatnet; fra 4.773 mg/kg TS til 88.608 mg/kg TS (Tabell 4, Figur 7a). I Hålandsvatnet og Vansjø var Tot. Fe konsentrasjonen henholdsvis 33.729-95.674 mg/kg TS, og 50.998-91.069 mg/kg TS.

Mens det var relativt store svingninger i Ca-konsentrasjonen i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet, fra rundt 5.000 til 13.000 mg/kg TS, var konsentrasjonsnivået lavere og mer stabilt i Vansjø; rundt 6.600-9.000 mg/kg TS (Tabell 4, Figur 7b).

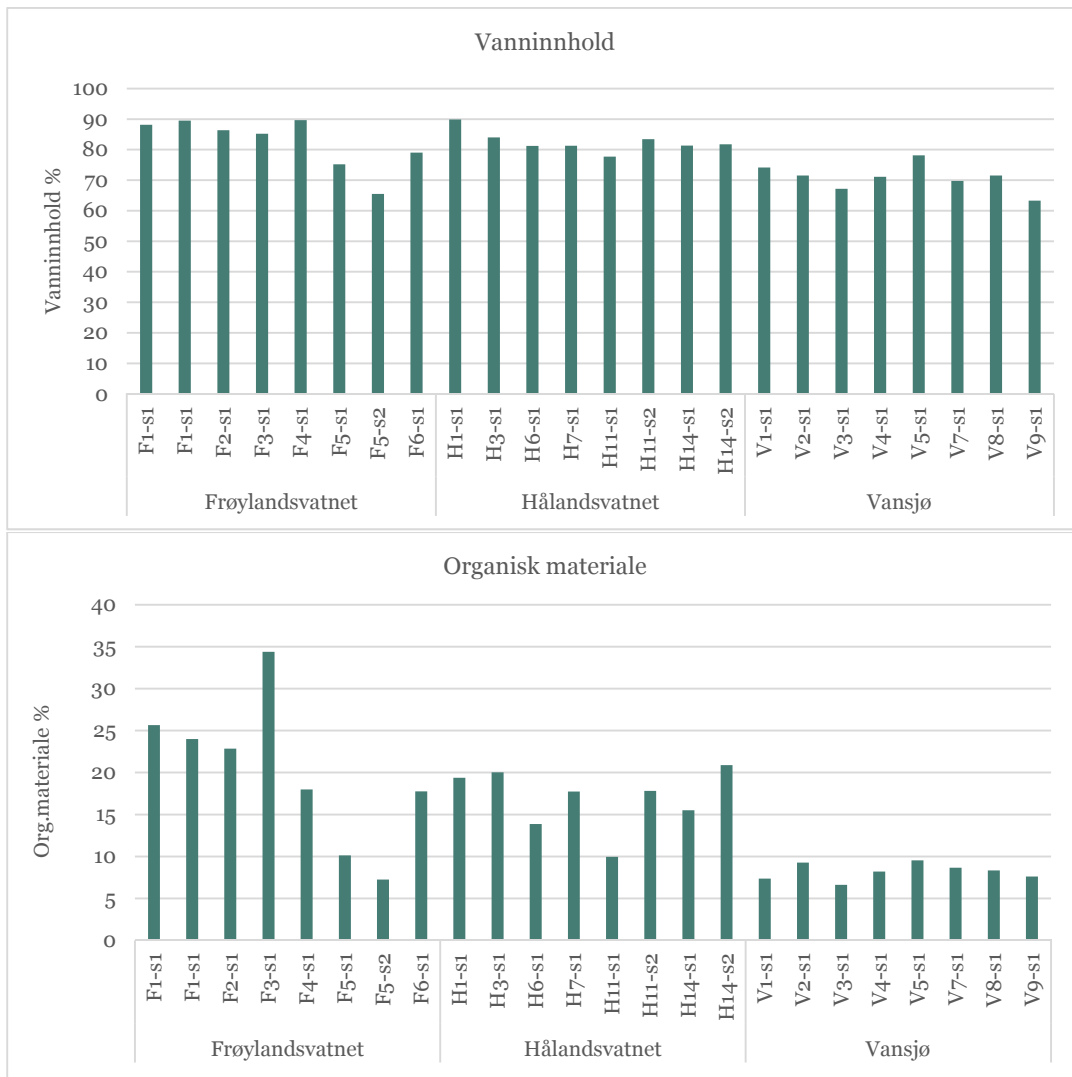
Al-konsentrasjonsnivået i sediment i Vansjø var høyere enn i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet (Tabell 4, Figur 7c). I Vansjø var Al-konsentrasjonen rundt 60.000 mg/kg TS til 85.000 mg/kg TS, og de tre lokalitetene i Storefjorden var alle over 77.000 mg/kg TS. I Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet lå konsentrasjonen henholdsvis mellom 18.000-53.000 mg/kg TS, og mellom 23.000-48.000 mg/kg TS.

I Vansjø og Frøylandsvatnet var Mn-konsentrasjonen i sedimentet jevnt over lave; henholdsvis rundt 1.600-4.600 mg/kg RS og 930-4.800 mg/kg TS (Tabell 4, Figur 7d). I Hålandsvatnet var det tre lokaliteter som skilte seg ut i forhold til de andre; H14, H1 og H3 hadde Mn konsentrasjoner så høye rundt 12.000-18.000 mg/kg TS. Om dette skyldes geologiske eller menneskelig tilførsel er uvisst, men det er intensiv grønnsaksproduksjon med avrenning til lokalitet H14 og H3, og som kan tenkes ha en påvirkning. I de andre lokalitetene i Hålandsvatnet lå konsentrasjonen rundt 2.700-4.300 mg/kg TS.

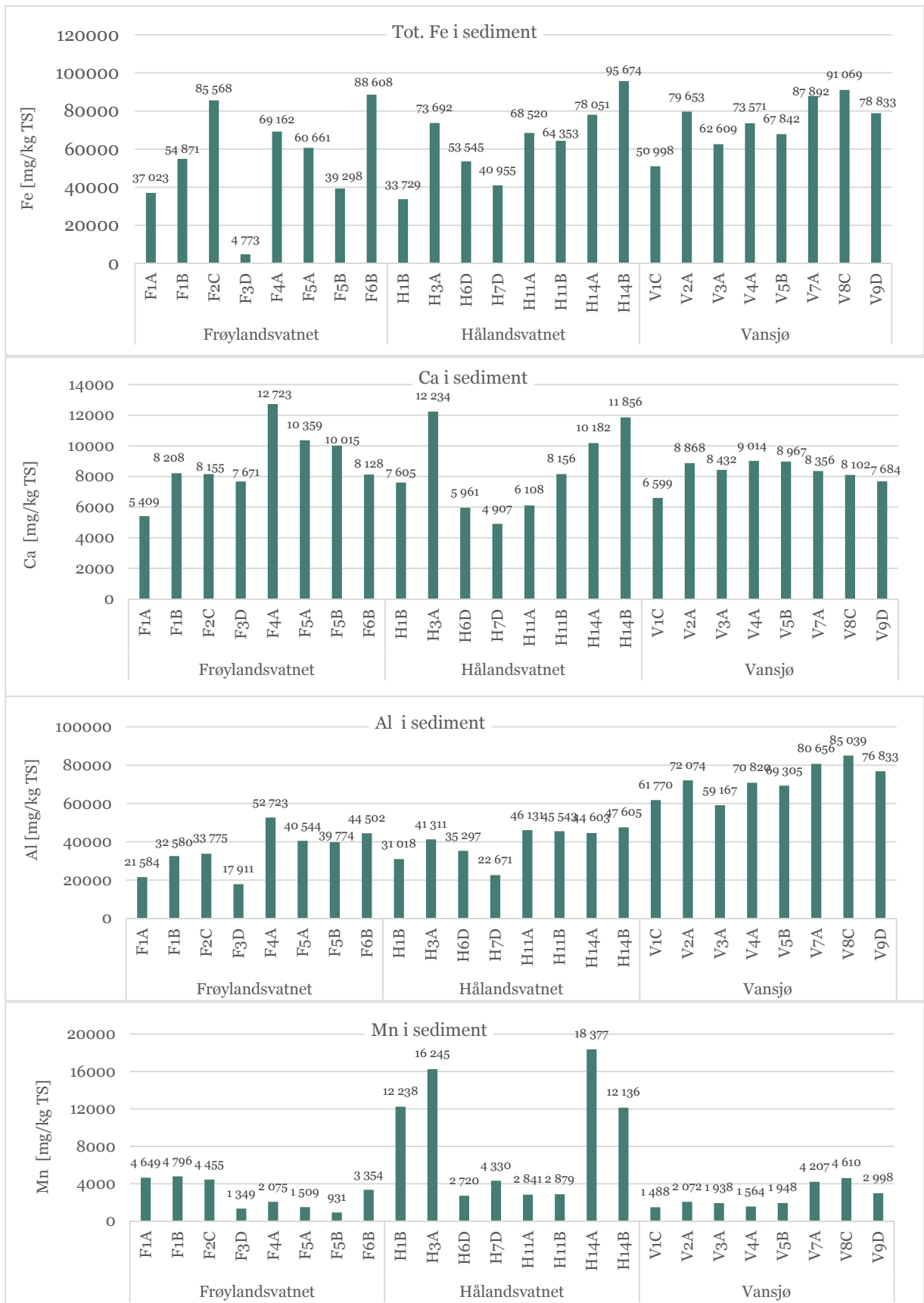
Tabell 4. Karakterisering av sedimenter fra Frøylandsvatnet (F), Hålandsvatnet (H) og Vansjø (V).

		Dyp	Tørr stoff	Org. innhold	Vann- innhold	pH	% Fe <sup>2+</sup>	Total P	Orto.P	Tot. Fe	Ca	Al	Mn
		m	%					mg/kg TS					
Frøylandsvatnet	F1-s1	27	12	26	88	5,6	13	6428	nd	37023	5409	21584	4649
	F1-s2	27	10	24	90	6,1	81	8895	1,35	54871	8208	32580	4796
	F2-s1	8	14	23	86	6,1	23	6388	3,51	85568	8155	33775	4455
	F3-s1	1	15	34	85	5,7	85	1483	3,98	4773	7671	17911	1349
	F4-s1	6	10	18	90	6,0	17	7300	2,32	69162	12723	52723	2075
	F5-s1	6	25	10	75	6,7	45	3044	nd	60661	10359	40544	1509
	F5-s2	6	34	7	66	5,6	39	1469	1,28	39298	10015	39774	931
	F6-s1	8	21	18	79	6,5	91	6066	1,34	88608	8128	44502	3354
Hålandsvatnet	H1-s1	25	10	19	90	6,4	94	6038	1,52	33729	7605	31018	12238
	H3-s1	14	16	20	84	7,1	100	9622	2,11	73692	12234	41311	16245
	H6-s1	16	19	14	81	6,4	22,2	6329	1,54	53545	5961	35297	2720
	H7-s1	7	19	18	81	6,9	79,5	2806	nd	40955	4907	22671	4330
	H11-s1	11	22	10	78	6,5	23,8	6997	nd	68520	6108	46131	2841
	H11-s2	11	17	18	83	5,6	34,5	7415	nd	64353	8156	45543	2879
	H14-s1	13	19	16	81	6,4	100,0	5183	1,32	78051	10182	44603	18377
	H14-s2	13	18	21	82	6,5	100,0	6063	1,39	95674	11856	47605	12136
Vansjø	V1-s1	3	26	7,4	74	6,4	57,0	1713	1,41	50998	6599	61770	1488
	V2-s1	6	28	9,3	72	6,1	99,4	2096	1,46	79653	8868	72074	2072
	V3-s1	6	33	6,6	67	6,2	100,0	2036	1,30	62609	8432	59167	1938
	V4-s1	5	29	8,2	71	5,3	78,2	2396	nd	73571	9014	70820	1564
	V5-s1	6	22	9,5	78	6,2	6,4	2482	1,35	67842	8967	69305	1948
	V7-s1	12	30	8,7	70	6,2	52,1	3284	nd	87892	8356	80656	4207
	V8-s1	27	28	8,3	72	6,5	90,5	3528	1,35	91069	8102	85039	4610
	V9-s1	32	37	7,6	63	6,8	100,0	3119	1,53	78833	7684	76833	2998

S1 – øverste prøve med tilstrekkelig materiale til å analysere. S2- nest-øverste prøve med materiale nok til å analysere.



Figur 6. Vanninnhold (a) og organisk materiale (målt som glødetap) (b), gitt i prosent.



Figur 7. Konsentrasjonen av (a) Tot. Fe, (b) Ca, (c) Al, og (d) Mn i sedimentprøver, alle gitt i mg/kg TS.

### 3.2 Total P og orto.P

Det var en klar forskjell i innhold av Total P i sediment i Vansjø i Østfold i forhold til Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet i Rogaland (Tabell4, Figur 8). I Vansjø varierte konsentrasjonsnivået lite og lå rundt 1.700 – 3.500 mg/kg TS, som er relativt lavt i forhold til de to andre vannene. Konsentrasjonen var generelt høyere i Storefjorden (>3.200 mg/kg TS) enn i Vestre Vansjø. I tidligere sedimentundersøkelser i Vansjø var Total P nivået mellom 1.000-1.600 mg/kg TS i Storefjorden. I Vanemfjorden/Vestre Vansjø som er grunnere enn Storefjorden, var konsentrasjonen rundt 400-800 mg/kg TS i analyser fra 2005, mens i prøver fra 2006 tatt fra et grunnere område (< 3 m), var nivåer rundt 1.000 mg/kg TS, og opptil ca 1.300 mg/kg TS (Andersen m.fl. 2006; Andersen og Færøvik, 2007).

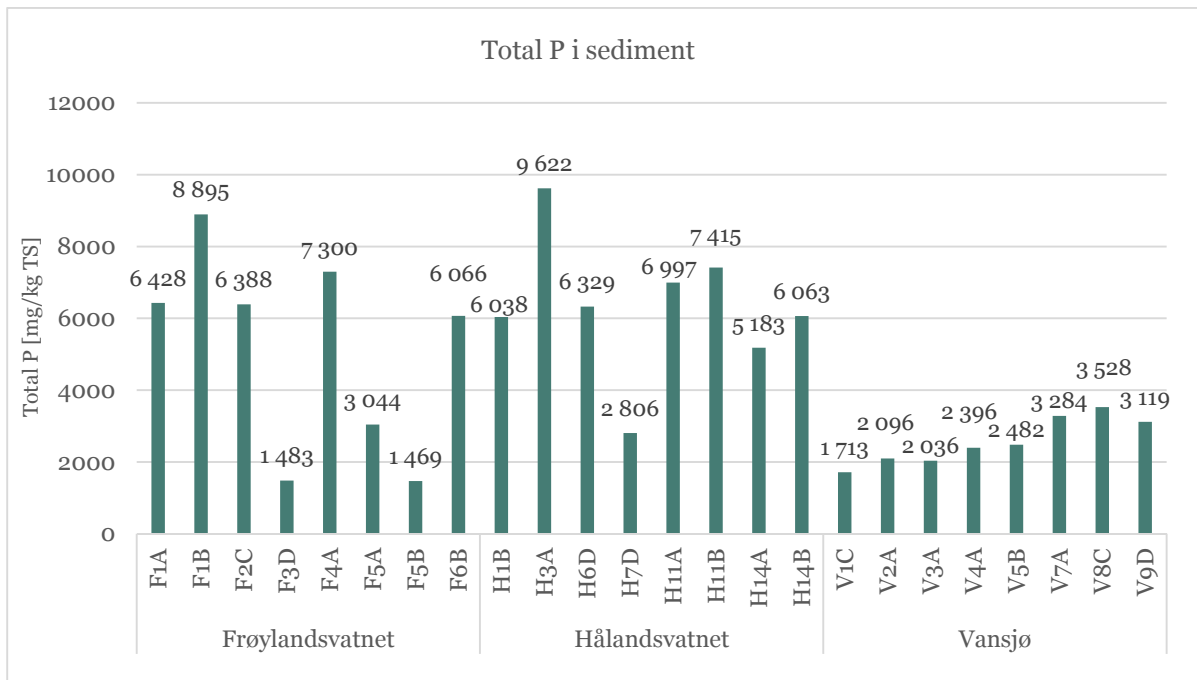
I Frøylandsvatnet var konsentrasjonen generelt høyere og varierer mer; fra rundt 1.500 mg/kg TS i lokalitet F3 (1 m dyp utenfor Bryne), til 6.500-8.900 mg/kg TS i F1 (dypeste punkt 27 m). I sediment fra lokaliteten F4 (utenfor Njåskogen), F2 (sør for Tu) og F6 (utenfor Kvernaland) var konsentrasjonen henholdsvis rundt 7.300, 6.400 og 6.000 mg/kg TS. Det ble analysert i to sedimentsjikt ved lokalitetene F1 og F5 (utenfor Klepp st.). Mens prøve fra F5 viste som en kunne forvente, høyere konsentrasjon av Total P i øverste sjikt (s1), var det sjikt 2 (s2) som viste høyest Total P i lokalitet F1. Ettersom det samme mønstret gjenspeilte seg også for andre elementer, spesielt for Tot. Fe, kan det være grunn til å tro at øverste sjikt og nestøverste sjikt i lokalitet F1 har blitt blandet. I tidligere sedimentkjerner hvor en har analysert nedover i kjernen, ser en generelt en nedgang i konsentrasjonen (varierer hvor raskt nedgangen er avhengig av lokalitet og dybde) (Molversmyr 2010; Molversmyr og Andersen, 2006).

I tidligere analyser fra Frøylandsvatnet ligger Total P konsentrasjonen rundt 3.500-4.000 mg/kg TS (Molversmyr og Andersen 2006) og viser langt mindre variasjon mellom lokalitetene. De prøvene viste at Total P-nivået nedover i sedimentsjiktene sank med dybden i sedimentkjernen fra lokaliteten F2, mens det var mindre endring i Total P i sedimentkjerne fra F1, dypeste punkt.

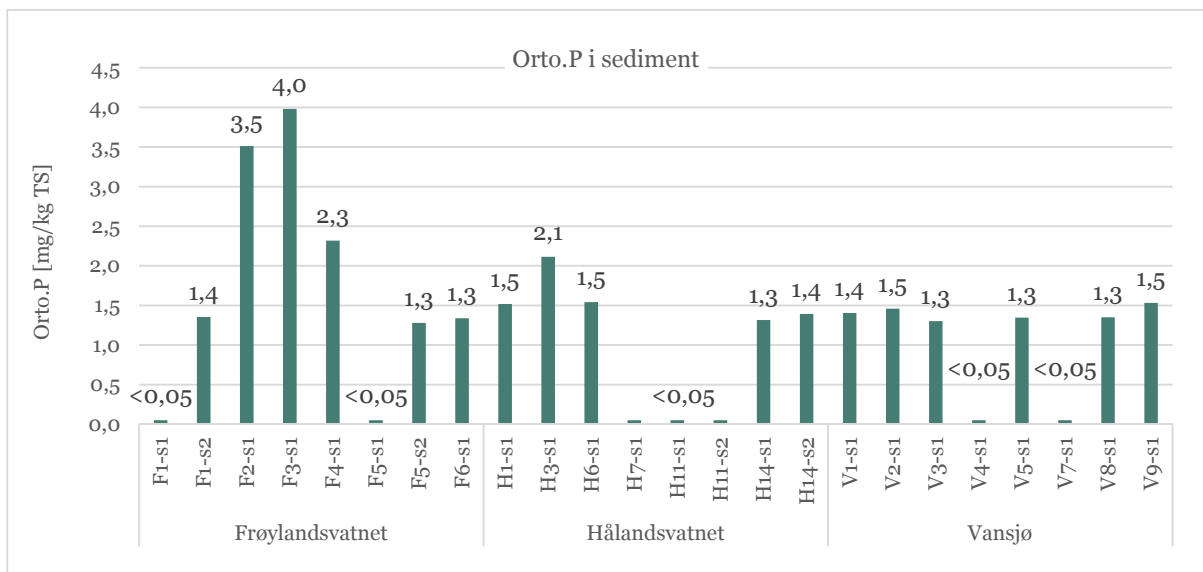
Årsaken til forskjellen i Total P-konsentrasjonen i denne og tidligere undersøkelser er vanskelig å forklare; det kan skyldes en faktisk endring i konsentrasjon ved ulike lokaliteter, eller forskjellene kan være innenfor variasjonen og usikkerheten som ligger i både prøvetaking og analysemetodikk. Oppslutningsmetode for bestemmelse av Total P kan for eksempel påvirke analyseresultatet.

I Hålandsvatnet var det lokalitet H7, som hadde laveste Total P konsentrasjon, 2.800 mg/kg TS. Dette er tilsvarende konsentrasjonsnivå målt i tidligere undersøkelse (Molversmyr 2010). Høyeste målte Total P var rundt 9.600 mg/kg TS, lokalitet H3. I tidligere undersøke lå denne på rundt 6.000 mg/kg TS Total P (Molversmyr 2010). I de øvrige lokalitetene – H1, H6, H11 og H14 – lå Total P nivået rundt 5.000-7.500 mg/kg TS, hvor H11, hadde høyeste konsentrasjon av disse fire. Lokalitet H11 hadde høyeste Total P konsentrasjon, rundt 8.000 mg/kg TS, også i tidligere undersøkelse (Molversmyr 2010).

Konsentrasjonen av orto.P var lav, under deteksjonsgrensen i mange sedimentprøver (LOQ=limit of quantification < 0,05 µg/g TS) (Tabell4, Figur 9). Høyeste målte orto.P konsentrasjon i Vansjø, Hålandsvatnet og Frøylandsvatnet var henholdsvis 1,5, 2,1 og 4,0 mg/kg TS (Figur 9).



Figur 8. Konsentrasjonen av Total P gitt i mg/kg TS i sedimentprøver.



LOD < 0,05 mg/kg TS.

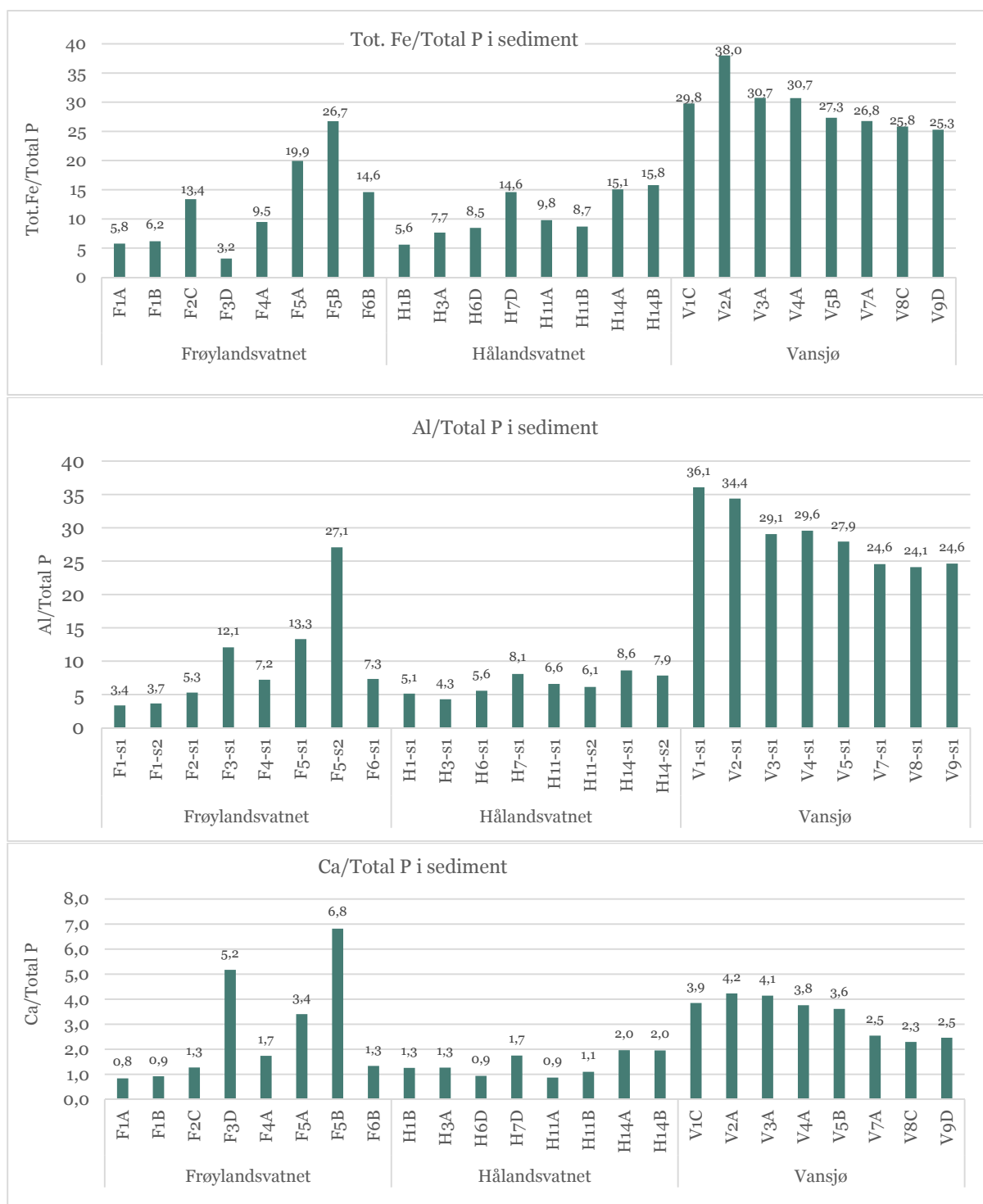
Figur 9. Konsentrasjonen av orto.P, gitt som mg/kg TS.

### 3.3 Potensiell bindingskapasitet for fosfor i sediment

I tidligere undersøkelser i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet (Molversmyr 2010; Molversmyr og Andersen 2006) ble forholdet mellom Tot. Fe og Total P brukt til å vurdere bindingskapasiteten i sediment.

Forholdet mellom Tot. Fe/Total P var mellom 25-38 i Vansjø, og var generelt langt høyere enn i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet, der forholdet henholdsvis lå i området 3-20 (ett unntak 27) og 6-15 (Figur 10a).

Tot.Fe/Total P-forholdet i de tidligere undersøkelser i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet (Molversmyr 2010; Molversmyr og Andersen 2006) lå rundt 10 og opp mot 15.



Figur 10. Forholdet mellom Tot. Fe/Total P (a), Al/Total P (b), og Ca/Total P (c) i sedimentprøver.



Forholdet mellom Al/Total P var lavt i Hålandsvatnet (4,54-8,4) varierte litt mer i Frøylandsvatnet (3,4-27,1) mens det i Vansjø var langt høyere (24,6-36,1) (Figur 10b).

Forholdet mellom Ca/Total P i Vansjø lå jevnt mellom 2,3-4,2, med en trend med lavere forholdstall i Storfjorden enn i Vestre Vansjø. I Hålandsvatnet var forholdet Ca/Total P generelt lavere, 0,9-2,0, mens i Frøylandsvatnet varierte mye fra 0,8 (F1 – dypeste punkt) til 6,8 (F5 utenfor Klepp st.) (Figur 10c). De to lokalitetene med høyt forholdstall, har generelt samme kalsium-nivå som andre lokaliteter, men langt lavere Total P nivå. Hvorvidt fosfor foreligger bundet til kalsium, og i såfall i hvilken form, er ikke kjent.

### 3.4 Potensielt utlekkbart fosfor sediment (sekvensiell ekstrahering)

Som i tidligere undersøkelser, ble andelen potensielt utlekkbart fosfor i sediment karakterisert ved bruk av sekvensiell ekstrahering. I tidligere undersøkelser ble mengde organisk P etstimert ved differansen mellom Total P og orto.P i alkalisk løsning (NaOH-løsning). Andre uorganisk P (enn orto.P) kan også forefinnes, men er kjent for å utgjøre en liten andel av Total P. For å skille mellom estimert organisk P-fraksjon og kjemisk bestemmelse av fytinsyre og nedbrytningsproduktene, blir estimert organisk P satt i hermetegn «Org. P».

De fire løsemiddel som ble anvendt var; i) ammoniumklorid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , som tilsvarer lettøselig adsorbent og porevann P, ii) dithionitt,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , som tilsvarer redoks-labil P, iii) NaOH som tilsvarer pH-labil P og iv) HCl som tilsvarer tungt bundet P til mineraler, ofte apatitt-P, og som er P som er løselig ved lav pH. Fordi ekstraherbar mengde P i tidligere undersøkelser i disse vannene er gitt i mg/g TS, er denne enheten valgt her. I vitenskapelig litteratur er det mest vanlig å oppgi Total P og andre parametre i mg/kg TS, og det har vi også valgt å bruk i presentasjon av annen data.

Som i tidligere undersøkelser i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet, var pH-labil P dominerende i alle sedimentprøvene (Figur 11); med unntak av i lokalitetene F3 og F5 (utenfor Bryne og Klepp st.), var Total P konsentrasjonen i pH-labil fraksjon i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet, rundt 2,0 og 4,0 mg/g TS. I Hålandsvatnet, pekte lokalitetene H3 og H11 seg ut med høyest utlekking av pH-labil Tot.P. I Vansjø var pH-labil Total P 1,2 – 1,4 mg/g TS i Storefjorden og rundt 0,7 mg/kg TS i Vestre Vansjø. Tidligere undersøkelse i Vansjø har vist at sediment i Vanemfjorden (Vestre Vansjø) hadde laveste andelen pH- og redoks-labile fosfor (Andersen m.fl. 2006), og i større utredning av Vansjø vurdert at interngjødsling fra sedimentene i praksis tilnærmet null på årsbasis.

Redoks-labil P i denne undersøkelsen var generelt lavt i alle prøver, og med ett unntak i lokalit H14 i Hålandsvatnet med 1,5 mg/g TS, var høyeste målte Total P var rundt 0,4 mg/g TS. I lokaliteten H14 utgjorde estimert «Org.P» hovedandelen i prøven. Det er usikkert om denne lokaliteten er så andelerledes enn de andre, og vi er usikre på om analysen er riktig, og inntil nye data kan bekrefte dette, diskuteres ikke dette ytterligere.

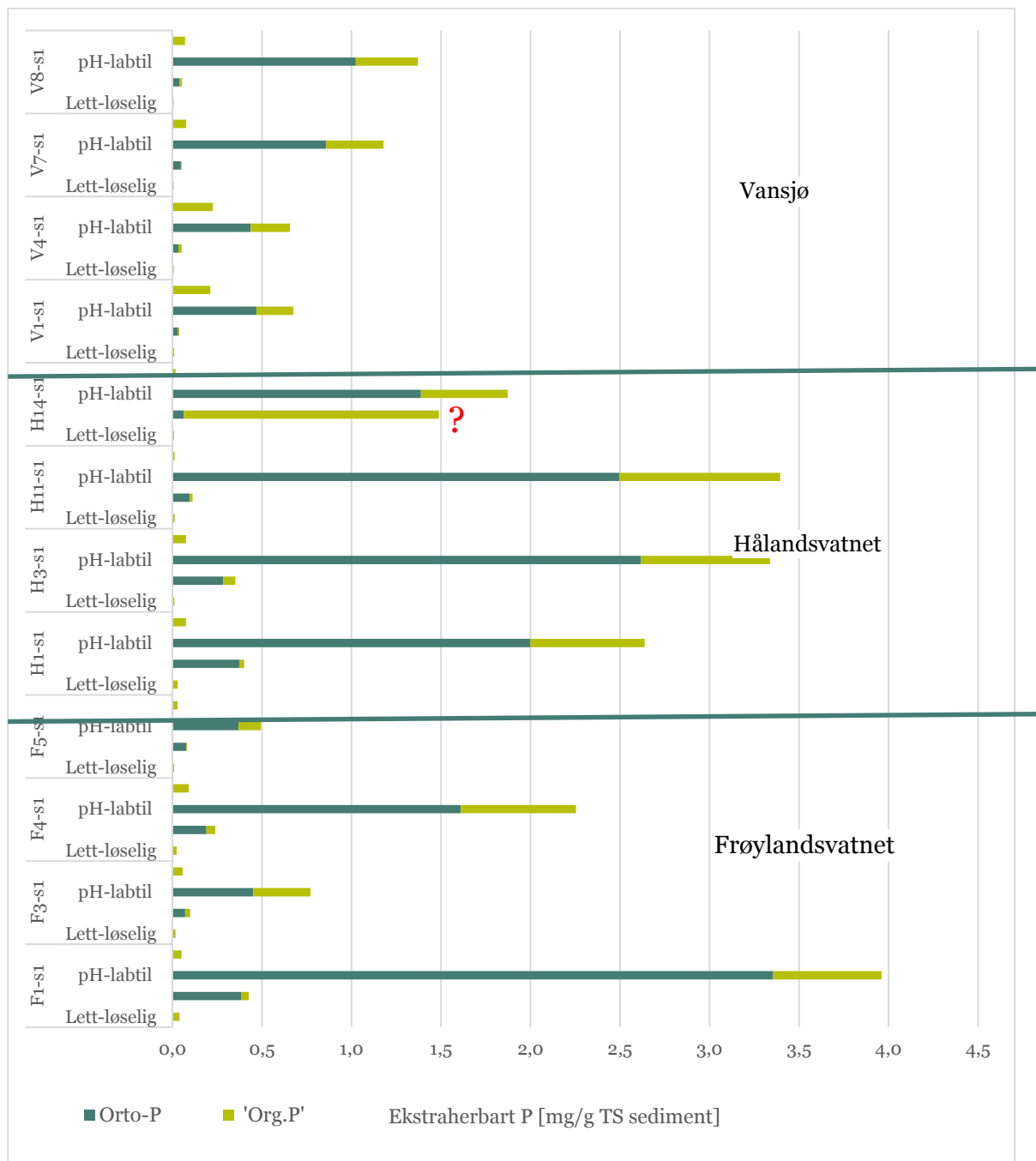
Syreløselig Total P, også omtalt som apatittbundet P, var generelt lavt og var 0,09 mg/g TS eller lavere i de fleste lokalitetene. To lokalitetene i Vansjø var unntak med 0,2 mg/g TS.

Lettløselig Total P var 0,023 mg/g TS eller lavere i alle sedimentprøver.

Algetilgjengelig Orto.P utgjorde hovedandelen i ekstraktene, men estimert «Org.P» konsentrasjon i pH-labil fraksjon lå fra 0,1 mg/g TS til 0,9 mg/g TS i prøvene fra Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet. I Vansjø var «Org.P» i pH-labil fraksjon 0,2-0,5 mg/g TS.

Kvantifiseringsgrensen for Orto.P (> 0,05 mg/g TS) er høyere enn Total P, og for enkelte fraksjoner vil estimert «Org.P» være overestimert i forhold til analyser med en bedre kvantifiseringsgrense. I sediment fra to av lokalitetene i Vansjø synes «Org.P» å dominere syreløselige P-andel (0,2 mg/g TS). Tilsvarende, men i enda lavere konsentrasjoner, 0,07-0,09 mg/g TS, synes estimert «Org.P» å dominere det syreløselige P i flere lokaliteter i både Vansjø og Hålandsvatnet. Det er også mulig at uorganisk P foreligger som polyfosfat og derfor ikke blir fanget opp av Orto.P analysen.

For de fleste lokalitetene er pH-labilt «Org.P» fullstendig dominerende i forhold til er de andre fraksjonen.



Figur 11. Konsentrasjonen av ekstraherbar Total P, vist som Orto.P og estimert «Org.P» i de ulike ekstraksjonsløsningene, presentert som mg/g TS.

### 3.5 Innhold av fytinsyre og nedbrytningsproduktene

Fytinsyre (IP6) og nedbrytningsproduktene IP5, IP4, IP3, IP2, og IP1 hadde ulike kvantifiseringsgrenser; IP1: 1,0 mg/kg TS; IP2: 1,7 mg/kg TS; IP3: 50,4 mg/kg TS; IP4: 278,6 mg/kg TS; IP5: 27,0 mg/kg TS; IP6: 0,7 mg/kg TS.

### 3.5.1 Sum fytinsyre og nedbrytningsproduktene (sum IP1-IP6)

Konsentrasjonen av sum fytinsyre og nedbrytningsproduktene varierte fra 476 til 3.130 mg/kg TS, og utgjorde rundt 80-100% av total P i flere sedimentprøver (Figur 12a). Det var overraskende at organisk P utgjorde så stor andel av Total P, men ettersom det er første gang metoden brukes for den type sediment, har vi ingen andre resultater å sammenligne med. Det kan være forskjeller i oppslutning- og ekstraksjonsprosedyrene i metodene brukt for bestemmelse av Total P og fytinsyre som påvirker resultatene og bidrar til at andelen organisk P blir høyere enn Total P. Til tross for at prøvene er blandet/homogeniserte før uttak av subprøver til ulike analyser, er ikke prøvene fullstendig homogenisert som for eksempel med mekaniske omrøring. Det er derfor også mulig at det er noe forskjell mellom subprøvene for Total P- og fytinsyre-bestemmelse. Uansett, resultatene gir et godt bilde på variasjon mellom lokaliteter og vann.

Det mest påfallende er at sedimentprøvene i Vansjø som viser relativt liten variasjon i konsentrasjonsnivå for Total P og de aller fleste andre målte parametere, har så stor variasjon i konsentrasjonen av sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter. Høyeste konsentrasjon, 2353 – 2989 mg/kg TS, ble målt i to lokaliteter i Vestre Vansjø, nær Dillingøya (V2 og V5), og en Storefjorden (V8). I de andre lokalitetene var konsentrasjonen mellom 476-722 mg/kg TS. Lokalitetene V2 og V5 har avsig fra skog og myr, samt at det er grønnaksproduksjon og intensivt landbruk, som antas å kunne påvirke fosfor-tilstanden i området. Hvorfor lokalitet V8 som ligger midt i Storefjorden på 27 m dybde, har så høy konsentrasjon, når lokalitet V9 som også ligger i Storefjorden (32 m) har langt lavere konsentrasjon (722 mg/kg TS), er vanskelig å ha en formening om.

I Frøylandsvatnet lå sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter fra rundt 1200-1743 mg/kg TS (F5, F3 F6) til rundt 2500-3130 mg/kg TS (F4 nedenfor Njåskogen - F2 nedenfor Tu med landbruksaktivitet i en helning mot Frøylandsvatnet) - F1 som det dybeste punkt). Basert på estimert andel organisk P i tidligere undersøkelse (differansen Total P og orto.P i alkalisk ekstrakt) (Molversmyr og Andersen 2006), var konsentrasjonen rundt 1000 mg/kg TS i F2 og rundt 500 mg/kg TS i F1, og som er betydeligere lavere enn kjemisk målte organisk P i denne undersøkelsen.

Med unntak av to prøver, 2369 mg/kg TS H7 og 2193 mg/kg TS H14, var konsentrasjonen av sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter i Hålandsvatnet generelt lavere enn i Frøylandsvannet; 875 – 1777 mg/kg TS.

### 3.5.2 Nedbrytningsproduktene fra fytinsyre (IP1-IP5)

Nedbrytningsproduktet IP5: I denne undersøkelsen er det det første nedbrytningsproduktet fra fytinsyre IP5 (IP6→IP5) som er den dominerende forbindelsen. IP5 ble målt i konsentrasjoner fra 292 til 2.591 mg/kg TS. De høyeste konsentrasjonene over 2.000 mg/kg TS ble målt i tre lokaliteter i Frøylandsvatnet (F1, dypeste punkt; F2, nedenfor Tu; F5, nedenfor Njåskogen) og Vansjø (V2, V5 og V8), H7.

Nedbrytningsproduktene IP3 og IP4: Nedbrytningsproduktene IP3 og IP4 ble ikke påvist i konsentrasjoner over kvantifiseringsgrensene, henholdsvis 50,4 og 278,6 mg/kg TS.

Nedbrytningsproduktene IP1 og IP2: Med tre unntak, to lokaliteter Frøylandsvatnet (F4, nedenfor Njåskogen, F6, utenfor Kvernaland) og en Vansjø (V8, nest dypeste punkt i Storefjorden), var konsentrasjonen av IP2 generelt høyere i sediment i Hålandsvatnet (89-188 mg/kg TS) enn i Frøylandsvatnet og Vansjø (Figur 12). Mens kun en sedimentprøve hadde IP1-konsentrasjoner over 50 mg/kg TS i Frøylandsvatnet (F4, 100 mg/kg TS), og ingen i Vansjø, hadde sju av prøvene i Hålandsvatnet IP1 konsentrasjoner mellom 55-105 mg/kg TS. Høyeste konsentrasjon var målt ved H11 (95-105 mg/kg TS i begge sjikt). Dette er samme lokalitet som i tidligere undersøkelser hadde høyeste Total P konsentrasjon (ca 8.000 mg/kg TS) (Molversmyr 2010).

Fordeling mellom fytinsyre og ulike nedbrytningsprodukter: Når en ser på fordeling av fytinsyre og de ulike nedbrytningsprodukter (IP1 til IP6) (Figur 12), ser vi en trend hvor sedimentene med laveste konsentrasjon av sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter har høyest konsentrasjon og andel fytinsyre (IP6) (F3, F5, H6, V1, V3, V7 og V9). Det er unntak fra denne trenden, for eksempel sediment fra lokalitet V4 som også har lavt innhold av sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter, men hvor fytinsyre var det laveste som var målt i denne undersøkelsen.

Prosentvis fordeling av fytinsyre og nedbrytningsproduktene: IP5 var den dominerende forbindelsen som i prosent utgjorde fra 50-95% av sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter (Figur 12b). Gjennomsnittlig andel IP5 var rundt 80% i sediment fra Frøylandsvatnet og rundt 72-74% i sediment fra Hålandsvatnet og Vansjø.

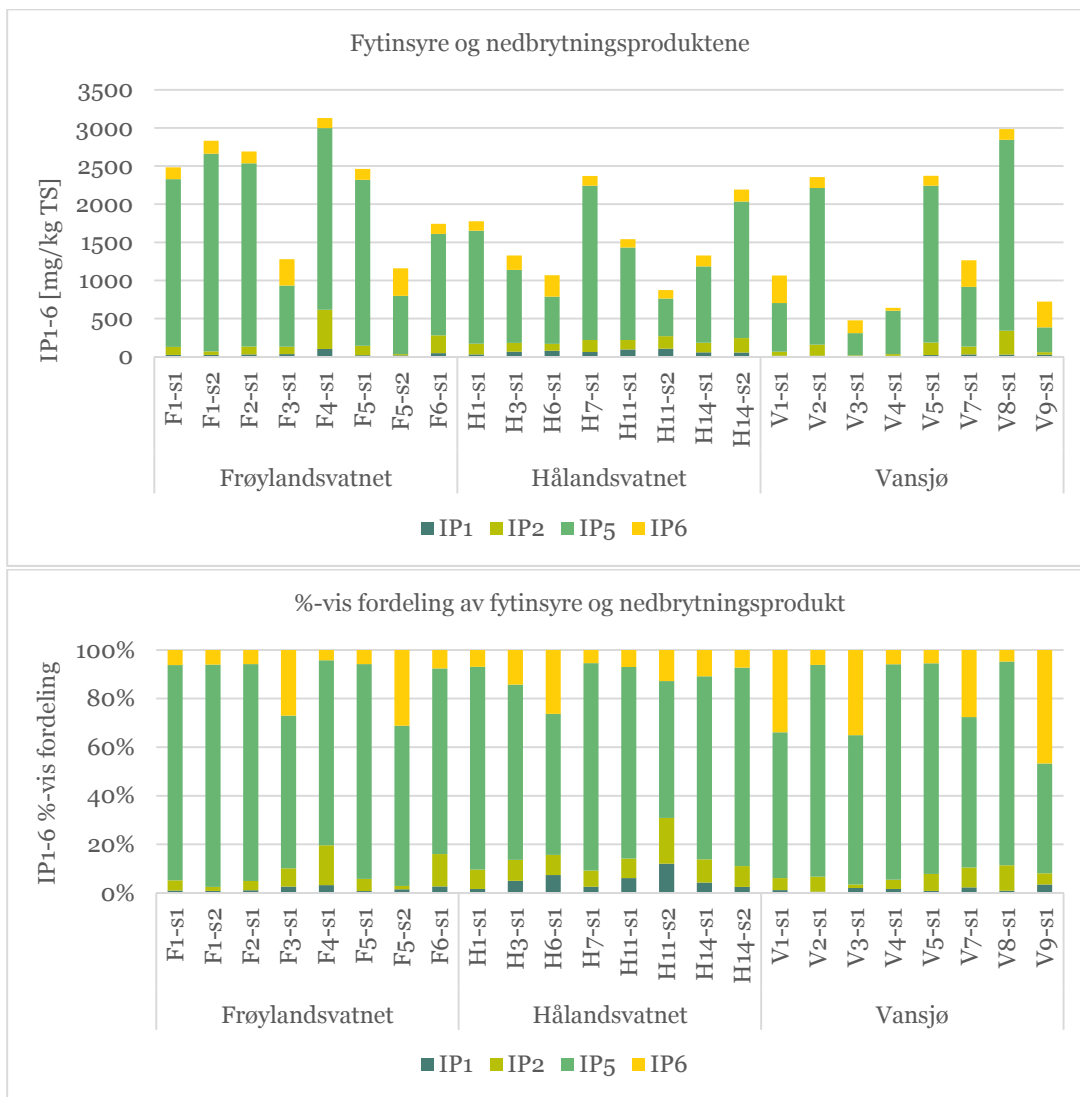
Høyeste andel fytinsyre, IP6, ble målt i Vansjø, hvor 4 av lokalitetene (V1, V3, V7 og V9) inneholdt mellom 24 og 42% IP6 av Total P.

De høyeste IP6-konsentrasjonene, 337-361 mg/kg, ble målt i 3 av disse prøvene. Høyeste konsentrasjon av IP2 ble målt i lokalitetene V2, V5 og V8 (146-311 mg/kg TS), som alle var de sedimentprøvene med høyeste konsentrasjon sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter.

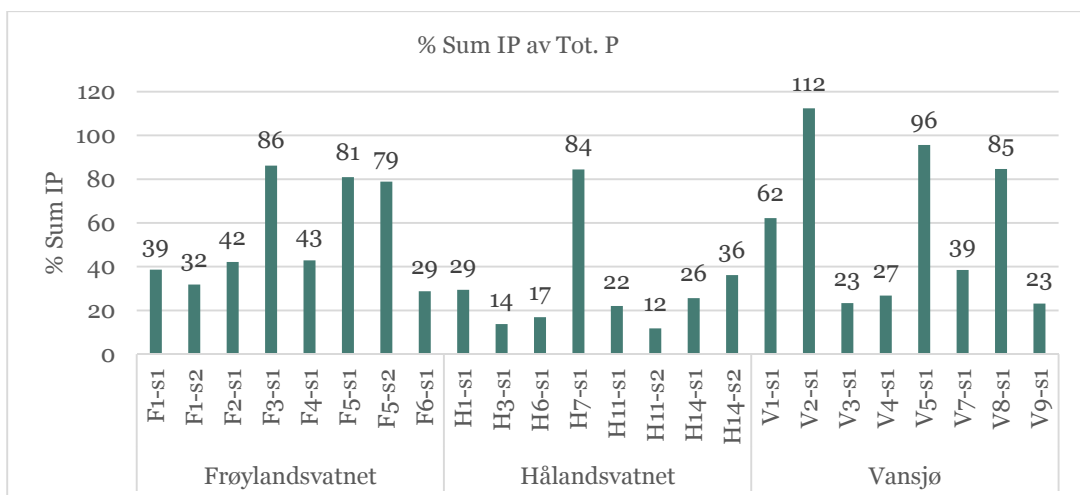
Prosentvis andel fytinsyre og nedbrytningsprodukter i forhold til Total P:

I Vansjø-lokalitetene V2, V5 og V8 utgjorde sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter rundt 85-110% av total P (Figur 13). Kun lokalitet H7 i Hålandsvatnet har høy andel sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter (84%) mens de andre lå mellom 12-36%. I Frøylandsvatnet pekte lokalitetene F3 (Bryne) og F5 (Klepp st.) seg ut, og sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter utgjorde rundt 80-85%, mens de andre lå rundt 30-40%.

Variasjon mellom sedimentsjikt: Det var liten variasjon i konsentrasjon og fordeling mellom ulike IP-forbindelser i s1 og s2 i lokalitet F1. Derimot var sedimentkonsentrasjonen høyere i s1 enn s2 i to prøver (F5 og H11) og motsatt, høyere i s2 enn s1 i en prøve (H14). Kun ett sedimentlag ble analysert i Vansjø. Tatt i betraktning problemene med å splitte de ulike sedimentlagene og at det ikke er andre resultater og sammenligne med, diskuteres dette ikke nærmere.



Figur 12. Fytinsyre (IP6) og nedbrytningsproduktene (IP1, IP2, IP3, IP4, IP5) vist som konsentrasjon, mg/kg TS a) og som prosentvis fordeling mellom de ulike forbindelsene b). IP3 og IP4 ble ikke påvist over kvantifiseringsgrensen.



Figur 13. Andelen sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter (IP1-IP6) i forhold til Total P i sediment, gitt i prosent.

## 4 Diskusjon

For å få økt kunnskap om organisk fosfor i sediment i tre vann med eutrofieringsproblemer, ble sediment i tillegg til Total P og orto.P analysert for fytinsyre, plantenes fosforlager, og nedbrytningsforbindelser. Det er kjent at fytinsyre og nedbrytningsforbindelser kan finnes i dyrgjødsel fra gris og spesielt fra fjørfe. Fytinsyre er ikke tilgjengelig for planter og i miljøet er omdanningen av fytinsyre til fosfat en langsom prosess. Fosfat bundet som organisk fosfor i fytinsyre utgjør dermed en 'fosfor-pool' som verken er plante- eller algetilgjengelig, men som over tid vil frigjøre fosfat som da blir plante- og algetilgjengelig. I områder med høy husdyrtetthet kan konsentrasjon og andelen organisk fosfor være vesentlig, og det var forventet høyere nivå av fytinsyre-basert P i sediment fra Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet på Jæren med høyere husdyrtetthet enn i sediment fra Vansjø i Østfold.

Det har vært metodiske utfordringer knyttet til karakterisering og bestemmelse av organiske fosfor, inkludert fytinsyre og nedbrytningsforbindelsene. Dette er også en av årsakene til at det fremdeles er relativt lite kunnskap om betydningen av organisk P i forhold til vannkvalitet og eutrofiering. Etablering av kjemisk analysemetodikk av fytinsyre-forbindelsene i prosjektet var nødvendig ettersom det ikke var tilgjengelig.

### **Fosfor-karakterisering av sediment**

I og med at tidligere analyser og studier av fytinsyre i stor grad har vært knyttet til husdyrgjødsel, hadde vi en antagelse om at innholdet av fytinsyre og nedbrytningsproduktene kom til å være høyere i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet, et område med høy husdyrtetthet, enn i Vansjø. Det viste seg å ikke stemme. Tre lokaliteter i Vansjø hadde samme konsentrasjonsnivå av sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter som lokalitetene med høyeste konsentrasjoner i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet. Det var spesielt uventet fordi sediment i Vansjø viste generelt lavere Total P konsentrasjon (1.700-3.500 mg/kg TS) enn Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet (flere lokaliteter mellom 6.000-9.600 mg/kg TS).

Lokalitetene med høyt innhold av fytinsyre og nedbrytningsprodukt i Frøylandsvatnet var F1, det dypeste punkt (rundt 2.500 mg/kg TS), F2, sør og nedenfor for Tu, et landbruksområdet med en helning mot Frøylandsvatnet (2.700 mg/kg TS), F4, nedenfor Njåskogen (3.200 mg/kg TS), samt et av sjiktene i F5, utenfor Klepp st. (2.500 mg/kg TS). Lokaliteten med høyeste konsentrasjon i Hålandsvatnet var H7 (2.300 mg/kg TS), nedenfor et landbruksområdet, samt et av sjiktene ved H14 (2.200 mg/kg TS), nedenfor et området med intensiv grønnsaksproduksjon. I de andre lokalitetene lå konsentrasjonen av sum fytinsyrebasert organisk fosfor i Hålandsvatnet mellom ca 850-1.700 mg/kg TS, og hvorav fem av lokalitetene var rundt 1.000 mg/kg TS og lavere. I Vansjø var det to lokaliteter i Vestre Vansjø, V2 og V5, på hver sin side av Dillingøya og begge på relativt grunne områder (5,5 m) som hadde høye konsentrasjoner av fytinsyre-basert organisk P (ca. 2.400 mg/kg TS). Området har blant annet tilsig fra skog- og myrområder. Også en av lokalitetene i Storefjorden, V8, som var nest dypeste punkt som ble prøvetatt (27 m), viste høyt innhold av fytinsyre og nedbrytningsforbindelsene (3.000 mg/kg TS). Lokaliteten V9, litt nord-øst for V8 (32 m), hadde 4 ganger lavere konsentrasjon (ca. 700 mg/kg TS) enn V8. De to andre lokaliteter ved Dillingøya (V3 og V1), viste omtrent 2 til 5 ganger lavere konsentrasjon enn V1 og V5. På Dillingøya er det landbruksaktivitet, men også store områder med skog og også noen myrområder.

Hvorfor det var så høye nivåer i Vansjø og hvorfor så store forskjeller mellom lokalitetene, har vi ingen forklaring på. Vi vet at noen vekster inneholder mye mer fytinsyre enn andre, for eksempel korn, og vi har vurdert om det er mulig at avrenning fra kornåkre og andre fytinrike vekster kan bidra til forhøya fytinsyrebasert organisk P i sediment.

Det var ikke bare store konsentrasjonsforskjeller mellom lokalitetene, men det er også klare ulikheter i fordelingen mellom fytinsyre (IP6) og de ulike nedbrytningsproduktene (IP1-IP5). Mens fytinsyrekonsentrasjonen er relativt lav (rundt 130 – 140 mg/kg TS) og utgjør rundt 5-6% av sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter i tre av lokalitetene (V2, V5 og V8) i Vansjø, utgjør den fra 28-47% i tre (V1, V7 og V9) av de fire lokalitetene med lav total konsentrasjon fytinsyrebasert organisk P i Vansjø.

Nedbrytningsproduktet IP5, den første nedbrytningsforbindelsen etter avspaltning av en fosfat-gruppe fra fytinsyre (IP6), var den dominerende forbindelsen i alle sedimentprøvene, og utgjorde mellom 50 til 95% av total konsentrasjon av fytinsyre og nedbrytningsproduktene (sum IP1-IP6). I forhold til i jordsmonn og husdyrgjødsel, er andelen fytinsyre lav; i mange prøver rundt 4-6%, noen prøver rundt 20-30% og i en prøve 47%. IP3 og IP4 ble ikke påvist over kvantifiseringsgrensen i noen av sedimentene, og det kan være knyttet til en høyere kvantifiseringsgrense enn de andre IP-forbindelsene. Høyeste andel målte IP1 og IP2, var henholdsvis 12 og 19%.

Om årsaken til den relativt lave andelen fytinsyre og høye andel IP5, er knyttet til metodiske utfordringer eller representerer i de reelle forhold – eller en kombinasjon av begge deler, kan ikke forklares uten videre undersøkelser. Fosfater-bindinger i fytinsyre er ganske stabile for kjemisk hydrolyse, spesielt under alkaliske forhold, men også under sure forhold er hydrolyse langsom (Anderson 1980), og det tyder på at det er mindre sannsynlig at dette kun skyldes metodiske årsaker.

Sediment fra de tre lokalitetene med høyest sum fytinsyre-basert fosfor i Frøylandsvatnet, F1, F2 og F4, hadde alle 2-2,5 høyere konsentrasjon Total P enn i sedimentene med høyest sum fytinsyre-basert fosfor i Vansjø, V2, V5 og V8. Andelen fytinsyre-basert fosfor utgjorde dermed rundt 30-40% av Total P i de prøvene i Frøylandsvatnet mens den var så høy som 85-100% i de sedimentprøvene fra Vansjø.

Lokalitet V4 som ligger helt nord-vest utenfor Teksnes viste samme fordelingsprofil som V2, V5 og V8, selv om konsentrasjonen sum fytinsyre og nedbrytningsproduktene var langt lavere (650 mg/kg TS vs rundt 2.300-3.000 mg/kg TS). Lokalitet V8 i Storefjorden, pekte seg også ut med høyeste konsentrasjon av nedbrytningsforbindelsen IP2 (310 mg/kg TS). Lokaliteten F4, nedenfor Njåskogen, med høy Total P konsentrasjon, hadde høyeste IP2-konsentrasjon av alle sedimentprøvene som ble analysert (514 mg/kg TS). Kan det være mulig at avsig fra skog- og myrområdene på østsiden av Frøylandsvatnet bidrar til en annen profil i organisk P? eller at det er andre sedimentforhold som fører til raskere omdanning her enn ved andre lokaliteter i Frøylandsvatnet? Faktorer som er kjent for å innvirke på enzymatisk avspaltning av fosfatgrupper i fytinsyre er blant annet pH og elementene Al, Fe, Cu og Zn.

Høy konsentrasjon av fytinsyre, rundt 350 mg/kg TS, ble målt i lokalitet F3 (grunt vann, 1 m, utenfor Bryne). Det er et området med mye vannvegetasjon. Også et av sedimentsjiktene i F5 (utenfor Klepp st.) hadde samme konsentrasjon av fytinsyre.

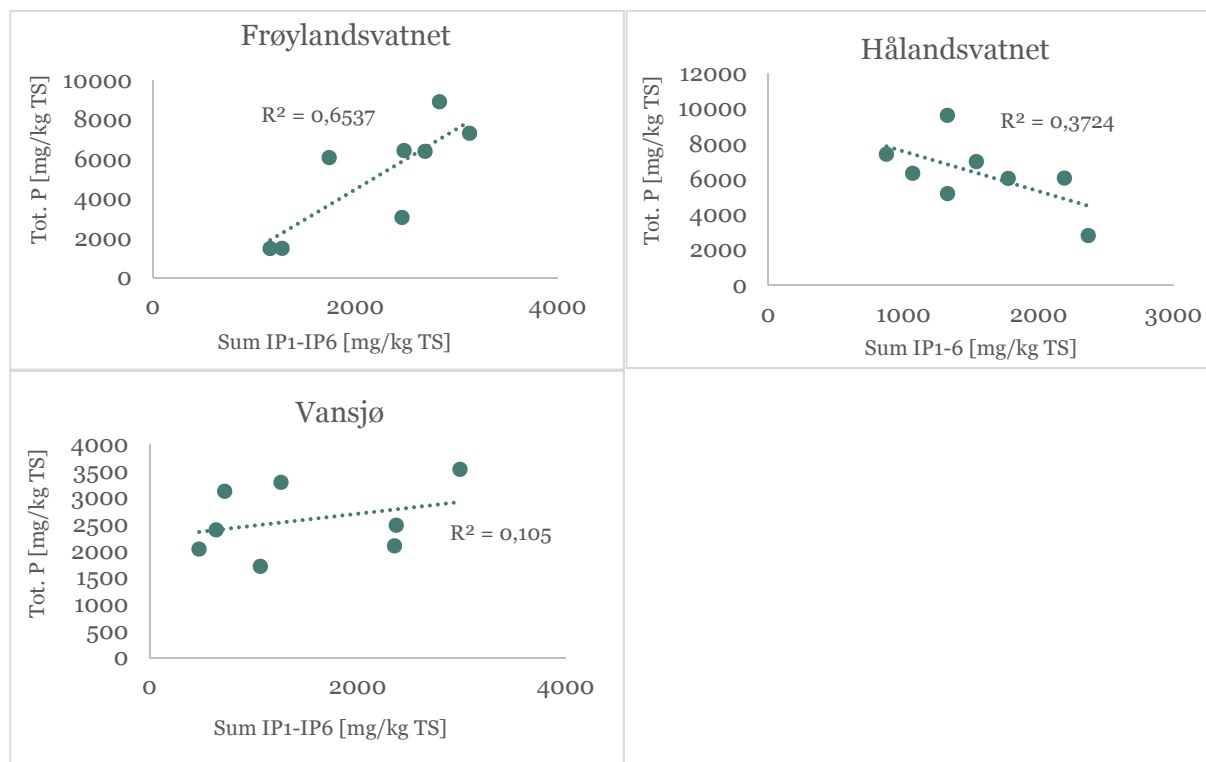
I forhold til sediment i Vansjø og Frøylandsvatnet, hadde Hålandsvatnet jevnt over en høyere andel IP1 og IP2. Selv om ingen av lokalitetene pekte seg ut med spesielt høye verdier, jmf F4 og V8, hadde sju av totalt åtte sedimentprøver konsentrasjoner av IP2 rundt 120-180 mg/kg TS, og sju av prøvene påvist IP1 i konsentrasjoner rundt 55-105 mg/kg TS. Dette er forbindelser som er potensielt algetilgjengelig, jmf glukose-6-fosfat omtalt tidligere i rapporten. Andelen sum IP1 og IP2 lå mellom 9 og 31% av sum fytinsyre og nedbrytningsforbindelser i alle sedimentprøvene. Et av sjiktene ved lokaliteten H11, utenfor Båtvik, hadde spesielt høy andel potensiell algetilgjengelig fosfor, ca. 12% IP1 og 20% IP2.

Det kan være flere grunner til dette; i) Hålandsvatnet har hatt avrenning eller utslipp fra andre type fosforkilder enn i de andre vannene, ii) at avrenning eller utslipp fra viktige fytinsyrebaserte kilder er opphørt og innhold i sedimentet gjenspeiler tidligere tilførsel som nå er under omdanning, og iii) at

sedimentforholdene i Hålandsvatnet er mer optimal for enzymatisk omdanning (avspalting av fosfatgrupper) og at nedbrytningen til lav-fosfat-forbindelser skjer langt raskere enn i de andre vannene.

Sediment i Hålandsvatnet hadde gjennomsnittlig lavere konsentrasjon av sum fytinsyre-basert organisk P (sum IP1-IP6) enn i Frøylandsvatnet, og det var mindre forskjell i sediment-konsentrasjonen ved de ulike lokaliteter i Hålandsvatnet, enn i Vansjø.

Som allerede beskrevet er det ulike fosfor-mønstre i de tre vannene; det kan også synes som det er forskjeller i sammenhengen mellom Total P og fytinsyrebasert organisk P (sum IP1-IP6) i de ulike vannene (Figur 14). I Frøylandsvatnet synes det som det er en positiv sammenheng mellom Total P og sum fytinsyre og nedbrytningsproduktene, mens i Hålandsvatnet og Vansjø syntes det ikke å være noen sammenheng. Det er for få punkter i hvert vann til å kunne trekke en konklusjon fra disse dataene. Det er å anta at flere av parameterne vi har målt for, kan ha en sammenheng med resultat. Når en etter hvert har større datamengder, bør multivariat analyse anvendes for å avdekke sammenhenger mellom ulike miljøbetingelser, tilstedeværelse/konsentrasjon av ulike elementer og tilstedeværelse/konsentrasjon av ulike fosfor-former.



**Figur 14.** Sammenheng mellom konsentrasjon av sum fytinsyrebasert organisk P (sum IP1-IP6) og Total P, begge gitt i mg/kg TS.

Flere av lokalitetene i Frøylandsvatnet viste langt høyere Total P (6.500-9.000 mg/kg TS) i lokalitetene F1 (dypeste punkt), F2 (sør for Tu), og F4 (nedenfor Njåskogen) enn i undersøkelsen fra 2006 hvor Total P i alle sedimentprøvene fra overflatesjiktet varierte rundt 3.200-4.000 mg/kg TS (Molversmyr og Andersen, 2006). Om dette er reelle forskjeller, gjenspeiler variasjonen i sedimentene, eller er knyttet til valgte analysemetode, er uvisst. Resultatene fra denne undersøkelsen viser at fytinsyre-basert organisk P i konsentrasjon kan være så høy som 2.500-3.000 mg/kg TS og i enkelte sedimentprøver være en dominerende andel av Total P.



## Bindingspotensiale av fosfor i sediment

Det ble observert høyere Al-konsentrasjon i Vansjø enn i de andre vannene. I Vansjø var også konsentrasjonen for alle elementene Fe, Al, Ca og Mn, generelt mer lik i alle sedimentprøvene. I Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet var det større variasjoner; spesielt høy Ca-konsentrasjonen ved utvalgte lokaliteter (H3, H14, H4, og F4), andre hadde spesielt høye Tot. Fe-verdier (for eksempel H14, F2 og F6), og Mn var spesielt høy i tre lokaliteter i Hålandsvatnet (H14, H3, H1). Selv om en antar at disse elementene primært reflekterer kvartærgeologien i området (berggrunn eller transport løsemasse fra områdene rundt), er det uvisst om det ikke også er avsig fra kilder som har påvirket sedimentinnholdet i enkelte lokaliteter. At enkelte lokaliteter peker seg ut med spesifikke høye nivåer kan tyde på det.

I tidligere undersøkelser har en pekt på at det synes å være god korrelasjon mellom fosforinnholdet i vann og forholdet mellom jern og fosfor (Tot.Fe/Total P) i sediment (Molversmyr 2010, Molversmyr og Andresen, 2006). Det antas i tidligere rapporter at Fe er den viktigste faktoren for binding og mobilisering av fosfor i det øverste aerobe sedimentlaget i de fleste innsjøer. Videre antas det at Fe i sediment kan binde mer eller mindre permanent mengde fosfor tilsvarende ca. 10% av sin egen vekt, og at det i stor grad er overskuddsfosfor som kan løses ut i vannet (Molversmyr 2010, Molversmyr og Andresen, 2006). Sediment fra Vansjø skillte seg ut og har i størrelsesorden samme Al som Fe-konsentrasjonsnivå. Al- og Mn-oksider har også god bindingskapasitet for fosfor. *I sediment i eutrofierte vann anbefales det at ikke bare Fe, men også andre elementer som er viktige for bindingskapasiteten eller utfelling av fosfor, analyseres for, dvs Al, Mn og Ca, og inngår i vurderingen for sedimentets evne til å holde på fosfor under normale forhold - eller mulig mobilisering under ulike miljøforhold.* Viktigheten av Al og Mn i forhold til binding av fosfor i sediment er vist i flere andre studier (Wang m.fl. 2005, Giles m.fl. 2016).

## Omsetning, binding og avrenning av organisk fosfor

Omsetning av fytinsyre og nedbrytnings-produktene avhenger av en rekke faktorer, blant annet pH, organisk materiale, jordtype, andelen leire, tilstedeværelsen av aktive enzymer og mulige elementer som kan inhibere enzymaktiviteten (Richardson m.fl. 2001; Turner 2007; Zhu m.fl., 2013). Fytinsyre er en spesielt stabil struktur, hvor fytaser er de eneste enzymer som kan spalte av den første fosfatgruppen i IP6 til IP5, mens avspaltning av fosfatgrupper på de andre nedbrytningsforbindelsene skjer også ved hjelp av fosfataser (Giles m.fl. 2011). Disse faktorene er ikke undersøkt i denne studien.

Ved nøytral pH er fytinsyre sterkt negativt ladd og nærmest irreversibelt bundet til polyvalente kationer og partikler, spesielt jern- og aluminiumsoksider. Jo høyere antall fosfatgrupper, jo sterke binding (McKercher and Anderson 1989). I og med den sterke bindingen til partikler, er det også antatt at fytinsyre utkonkurrerer binding av orto.P som har vist større mobilitet og avrenning via vann i jord med høy fytinsyre-konsentrasjon. Hvis det stemmer, betyr det at bruk av husdyrgjødsel med høy andel fytinsyre kan være problematisk; stor andel fosfor foreligger som tungttilgjengelig for plantene, men også fordi det kan mobilisere en økt avrenning av orto.P som ikke har så sterke bindings-egenskaper som fytinsyre. Det er antatt at fytinsyre transporteres via erosjon, men det er vist at fytinsyre kan utgjøre 1/3 av løst organisk P i porevann (Espinosa m.fl. 1999).

I denne undersøkelsen ble ikke partikkelfordelingen karakterisert, men det hadde vært interressant å se om det var forskjell mellom partikkelstrømninger og ulike fosfor-former. Ettersom fytinsyre inneholder 6 fosfatgrupper per molekyl (og som frigjøres under omdanning), er det viktig at tiltak i områder med høyt tilsig av fytinsyre og nedbrytningsprodukter, dimensjonere for å fange også den type partikler.

## **Mobilisering/frigjøring av fosfor**

Som i andre undersøkelser var pH-labilt fosfor hovedandelen av mobiliserbar P. Estimert andel organisk P (differansen mellom Total P og orto.P) var i tidligere undersøkelser i Frøylandsvatnet henholdsvis rundt 500-1.000 mg/kg TS og rundt 500 mg/kg TS og lavere i F2 og F1, som var de eneste lokalitetene hvor dette ble karakterisert (Molversmyr og Andersen, 2006). I Hålandsvatnet ble tre sedimentprøver helt ved land (2, 4 og 8 m; lokalitet som ikke inngikk i denne undersøkelsen) karakterisert for estimert organisk P over perioden 18.06-29.9.2009 for å se endringer i tid; og der varierte estimert organisk P fra svært lav opptil rundt 2.000 mg/kg TS på det meste (Molversmyr 2010). Til sammenligning, var den estimert andel organisk P i denne undersøkelsen noe lavere. Det kan blant annet skyldes mindre metodiske forskjeller. Det er flere trinn i prosedyren som kan påvirke resultatene mellom ulike undersøkelser. I undersøkelsen i Hålandsvatnet i 2009, utgjorde redoks-labilt P i enkelte prøver en større andel enn pH-labilt P.

Lokalitetene F1 (dypeste punkt i Frøylandsvatnet), H11 og H3 (Hålandsvatnet), utmerket seg med høyest andel potensiell utlekking av fosfor. Som i tidligere undersøkelser utgjorde fosfor som kan frigjøres ved en økning i pH (pH-labil fosfat) den høyeste andelen mobilt fosfor. Redoks-labilt andel fosfat var langt lavere og lett-tilgjengelig og svakt bundet fosfat var ubetydelig. Ved bruk av denne metoden, var også apatittbundet P generelt ubetydelig.

Organisk materiale i Frøylandsvatnet lå rundt 20%, noe lavere i lokaliteten F5, utenfor Klepp st., og det samme var observert i tidligere undersøkelse fra Frøylandsvatnet (Molversmyr og Andersen, 2006). Ny lokalitet tatt på grunt vann utenfor Bryne, F3, og med rik vannvegetasjon, var organisk materiale nær 35%. Organisk materiale i Hålandsvatnet lå mellom 10-20%. Det var noe lavere enn tidligere undersøkelser, hvor det var så høyt som 40-50% i flere av lokalitetene (H1, H6, H11, H14). Det er usikkert hva som er årsak til disse forskjellene.

## **Vurdering av interngjødsling**

Undersøkelser fra Hålandsvatnet (Molversmyr 2010) og Frøylandsvatnet (Molversmyr og Andersen, 2006), konkluderer begge med at det er lite som tyder på at interngjødsling generelt er dominerende, men at vinddrevet resuspensjon, spesielt i perioder med høy algeoppblomstring, oksygenmangel og høy pH i vannet, kan forårsake frigjøring av betydelige mengder fosfor i kortere perioder. I disse periodene kan frigjøringen av fosfor ha en vesentlig betydning for utvikling av algebiomassen om våren og sommeren.

Tidligere undersøkelser har vist at frigjøring/mobilisering av fosfor er redoks- og pH sensitiv (i perioder med høy algeoppblomstring). Organisk P utgjør en pool med fosfor som over tid vil mineraliseres til algetilgjengelig P. Hvorvidt avspaltet orto.P diffunderer til vannfasen, bindes eller felles ut, vil avgjøres av de steds spesifikke forholdene i sedimentet, blant annet bindingskapasiteten. Hvis sedimentet har lav potensiell bindingskapasitet for fosfat eller det er forhold som ikke stimulerer til utfelling, vil løst fosfat teoretisk kunne bidra til interngjødsling når det er vinddrevet resuspensjon, også i perioder hvor det ikke er høy pH og lavt oksygennivå jmf høy algeoppblomstring.

Ettersom orto.P og fytinsyre-nedbrytningsprodukt med få fosfatgrupper (for eksempel IP1) har lavere bindingsstyrke enn fytinsyre og fytinsyre-nedbrytningsprodukt med mange fosfatgrupper (IP4-IP5), kan en anta at en resuspensjon av sediment med orto.P, eventuelt også IP1 og IP2, avgir mer fosfat enn resuspendert sediment med høyere innhold av fytinsyre og fytinsyre-nedbrytningsprodukt med mange fosfatgrupper (IP4-IP5).

I denne undersøkelsen er det gjennomført kjemiske analyser av fosfor – det er ikke gjort beregninger og estimat om bidraget av organisk bundet P i sediment i forhold til den type interngjødsling som gjort i noen tidligere undersøkelser.

## Tiltak for å redusere avrenning

Fytinsyre bindes svært sterkt til partikler, langt sterkere enn orto.P. Når fytinsyre eller nedbrytningsproduktene fra fytinsyre tilføres, vil det resultere i at fytinsyre utkonkurrerer orto.P, noe som på jord fører til økt fare for utlekking og avrenning av orto.P, og i sediment med lav bindingskapasitet frigjøring av orto.P. At fytinsyre ikke er plantetilgjengelig og omdannes svært langsomt i miljøet, øker faren for avrenning av fytinsyre og nedbrytningsproduktene før den rekker å bli gjort plantetilgjengelig.

Ettersom fytinsyre og nedbrytningsproduktene er sterkt partikkelbundet, er erosjon den viktigste prosessen for avrenning. Tiltak for å redusere avrenning av fytinsyre og nedbrytningsproduktene vil dermed være de samme som for områder utsatt for erosjon:

- Etablere grasdekte vannveier for å redusere partikkeltransport.
- Etablere sedimentasjonsdammer og fangdammer som er designet og dimensjonert for effektiv sedimentering/tilbakeholdelse av partikler. Sediment i dammene må fjernes hyppig slik at det ikke blir skylt ut ved kraftige nedbørsperioder.
- Etablere buffersoner som er effektive for å redusere utvasking og avrenning av partikulært bundet fosfor.
- Gjødning som med høy andel fytinsyre, for eksempel fjørfe gjødning, er
- I erosjonsutsatte arealer er det ikke gunstig med bruk av gjødning med høy andel fytinsyre, for eksempel fjørfe gjødning. Dette fordi det vil ta lang tid før fosfor i fytinsyre blir gjort plantetilgjengelig og dermed fare for å erodere av før tatt opp av plantene. På åpne jorder, for eksempel grønnsaker, potet, gulrøtter etc, som er spesielt erosjonsutsatt, er dette viktig å vurdere i forhold til effektive tiltak for å hindre avrenning til resipienten.
- Det beste føre-var-tiltaket for å redusere avrenning av fytinsyre-basert organisk fosfor, er å sørge for omdanning av organisk P, spesielt tungt omsettelig fytinsyre, til mer plantetilgjengelig fosfat FØR bruk som gjødning.

Ettersom dette er den første undersøkelsen i Norge hvor det analysert for fytinsyre og nedbrytningsproduktene, og kun med et fåtall antall prøver i hvert vann, kan vi ikke konkludere med hva de målte forskjellene og trendene forteller. Det er først når en har flere analyser; fra ferskvannssediment, sediment og vann fra fangdammer/sedimentdammer, landbruksjord med høyt tilførsel av husdyrgjødsel, og fra avsig fra ulike typer kilder, at man får et mer helhetlig bilde til å vurdere ulike tiltak opp mot hverandre.

# Referanser

- Andersen, T., Brabrand, Å., Færøvik, P.J., Kaasa, B., Molversmyr, Å. Vurdering av mulig interngjødsling i Vestre Vansjø. NIVA rapport 5144-2006.
- Andersen, T. og Færøvik, P.J. Utredninger Vansjø 2006 – Undersøkelse av mulig interngjødsling 2006. NIVA rapport 5353-2007.
- Blankenberg, A.-G. B., Turtumøygard, S., Pengerud, A., Borch, H. Skarbøvik, E., Øygarden, L., Bechmann, M., Syversen, N., og Vagstad, N.H. 2008. Tiltaksanalyse for Morsa: Effekter av fosforreduserende tiltak i Morsa 2000-2006. Bioforsk Rapport 86, Vol.3, 2008, 54 pp.
- Bourke D, Kurz, I., Dowding, P., O'Reilly, C., Tunney, H., Doody, D.G., O'Brien, J.E., Jeffrey, D.W. 2009. Characterisation of organic phosphorus in overland flow from grassland plots using <sup>31</sup>P nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Soil Use Manag* 25:234–242.
- Eggen, T., Paulsen, G., Randby, J., Hellesø, H., Husveg, O. 2013. Ny kunnskap om fosfor i gjødsel og jord. Bondevennen, Nr 47 22 nov, 12-13, 2013.
- Espinosa, M., Turner, B.L., Haygarth, P.M. 1999. Preconcentration and separation of trace phosphorus compounds in soil leachate. *J Environ Qual* 28:1497-1504.
- Giles, C., Cade-Menun, B.J., Hill, J.E. 2011. The inositol phosphates in soils and manures: Abundance, cycling, and measurement. *Can J Soil Sci* 91, 397-416.
- Giles, C., Isles, P.D.F., Manley, T., Xu, Y., Druschel, G.K., Schroth, A.W. 2016. The mobility of phosphorus, iron, and manganese through the sediment-water continuum of a shallow eutrophic freshwater lake under stratified and mixed water-column conditions. *Biogeochemistry* 127:15-34.
- He Z, Honeycutt, C.W. 2001. Enzymatic characterization of organic phosphorus in animal manure. *J Environ Qual* 30:1685-1692.
- He Z, Honeycutt, C.W., Griffin, T.S. 2003. Enzymatic hydrolysis of organic phosphorus in extracts and resuspensions of swine manure and cattle manure. *Biol Fertil Soils* 38:78-83.
- He Z, Griffin, T.S., Honeycutt, C.W. 2006a. Soil phosphorus dynamics in response to dairy manure and fertilizer applications. *Soil Sci* 171:598-609.
- He Z, Honeycutt, C.W., Cade-Menun, B.J., Senwo, Z.N., Taisong, I.A. 2008. Phosphorus in poultry litter and soil: enzymatic and nuclear magnetic resonance characterization. *Soil Sci Soc Am J* 72:1425-1433.
- He ZQ, Zhang, H.L., Toor, G.S., Dou, Z.X., Honeycutt, C.W., Haggard, B.E., Reiter, M.S. 2010. Phosphorus distribution in sequentially extracted fractions of biosolids, poultry litter and granulated products. *Soil Science* 175:154-161.
- Håland, S. Trenger mer kunnskap om fosfor. 2016. Bondelaget, Nr.45-11. November 2016.
- Pagliari PH, Laboski, C.A.M. 2012. Investigation of the Inorganic and Organic Phosphorus Forms in Animal Manure. *J Environ Qual* 41:901-910.
- Menezes-Blackburn D, Jorquera, M.A., Greiner, R., Gianfreda, L., de la Luz Moraa, M. 2013. Phytases and Phytase-Labile Organic Phosphorus in Manures and Soils. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* On line: 08 September 2013, At: 04:44. Link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2011.627019>.
- Molersmyr, Å., Andersen, T. 2006. Kartlegging og vurdering av interngjødsling i Frøylandsvatnet. Rapport IRIS 2006/017.

- Molversonmyr, Å. 2010. Undersøkelser av sedimentene i Hålandsvatnet. Rapport IRIS 2010/114.
- Richardson, A.E., Lynch, J.P., Ryan, P.R., Delhaize, E., Smith, F.A., Smith, S.E., Ryan, M.H., Veneklaas, E.J., Lambers, H., Oberson, A., Culvenor, R.A., Simpson, R.J., 2011. Plant and microbial strategies to improve phosphorus efficiency in agriculture. *Plant Soil* 349, 121–156.
- Ren, L.X., Wang, P.F., Wang, C., Chen, J., Hou, J., Qian, J. 2017. Algal growth and utilization of phosphorus studied by combined mono-culture and co-culture experiments. *Environ. Pollution*. 220, 274-285.
- Sharpley, A.N., Chapra, S.C., Wedepohl, R., Sims, J.T., Daniel, T.C., Reddy, K.R. 1994. Managing Agricultural Phosphorus for Protection of Surface Waters: Issues and Options. *J. Environ. Qual.* Vol 23, 437-451.
- Skarbøvik, E., Rohrlack, T., Bechmann, M., Andersen, T., Færøvik, P.J. 2008. Vannfaglige undersøkelser i Vansjø og Morsavassdraget i 2007.
- Stortingsmelding 11. Landbruks- og matdepartementet. 2016-2017. Endring og utvikling. En framtidrettet jordbruksproduksjon.
- Toor GS, Condon, L.M., Di, H.J., Cameron, K.C., Cade-Menun, B.J. 2003. Characterization of organic phosphorus in leachate from a grassland soil. *Soil Biol Biochem* 35:1317–1323.
- Turner; B. 2007. Inositol Phosphates in Soil: Amounts, Forms and Significance of the Phosphorylated Inositol Stereoisomers. Book chapter 12 in “Inositol Phosphates: linking agriculture and the environment”. CAB International. Oxfordshire, UK.
- Sjöberg, P.J.R., Thelin P, Rydin, E. (2016). Separation of inositol phosphate isomers in environmental samples by ion-exchange chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Talanta*, 161, 392-397.
- Wang, S., Jin, X., Pang, Y., Zhao, H., Zhou, X., Wu, F. 2005. Phosphorus fractions and phosphate sorption characteristics in relation to the sediment compositions of shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region, China. *J. Colloid Interface Sci.* 289: 339-346.
- Zhu, Y., Wu, F., He, Z., Guo, J., Qu, X., Xie, F., Giesy, J.P., Liao, H., Guo, F., 2013a. Characterization of organic phosphorus in lake sediments by sequential fractionation and enzymatic hydrolysis *Environ. Sci. Technol.* 47 (14), 7679–7687.
- Øygarden, L., Borch, H., Skarbøvik, E., Bechmann, M. and Øgaard, A.F. 2010. Tiltaksanalyse for jordbrukstiltak i Morsa 2008 - relatert til forbedret vannovervåking. (*Mitigation analysis for the agricultural sector in Morsa 2008 – related to improved water monitoring; in Norwegian*). Bioforsk Rapport 99 (5) 2010.

# Vedlegg

## Vedlegg 1. Prøvetaking og metodikk

**Prøvetaking:** Prøvetaking av sedimenter ble utført med en HTH kjerneprøvetaker. Sediment-kjernene ble splittet i fire: s1) 0-5 cm, s2) 5-15 cm, s3) 15-30 cm og s4) 30-40 cm. I noen utvalgte lokaliteter ble det analysert i de to øverste sjiktene. I Vansjø var vanninnholdet generelt lavere enn de to andre vannene, og splitting av sedimentkjerner var uproblematisk, mens høyere vanninnhold i sedimentene i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet, vanskeliggjorde splittingen betydelig. I sediment-kjerner hvor det i de øverste sjiktene kun var vann, er det første sjiktet som lot seg separere til en egen prøve å betrakte som øverste sjikt, s1, og det påfølgende sjikt s2. Splitting av sedimentkjerner ble gjennomført ute i felt i båten og innen rammen av prosjektet var det ikke mulig å inkludere egne sedimentkjernerør for frysing og splitting av sedimentkjerner på laboratorie. Utfra sedimentenes tilstand i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet som var svært vannholdig og «fluffie», ble det vurdert slik at det var lite trolig at utfordringen med sammenrøring mellom de øverste lagene var mulig å unngå uansett om en hadde valgt å skulle frakte sedimentrørene til laboratorie for frysing og deretter splitting av frosset sedimentkjerner.

Ved noen lokaliteter var splittingen så utfordrende at det var vanskelig å avgjøre hvor i kjernen grensen mellom sediment og løst materiale skulle gå. For noen lokaliteter med de mest vannholdig sediment, er det ikke gitt at s1 faktisk er øverste sjikt, men s2. Oversikt over alle sedimentprøver som ble tatt, hvor mange sjikt som var mulig å separere, og vekten av hver prøve er vist i **tabell V1**.

**Tabell V1. Oversikt over sedimentprøver og sedimentlag som var mulig å separere.**

Prøve	Vekt (g)
V1 C	438
V1 D	383
V2 A	596
V2 B	393
V2 C	482
V2D	233
V3 A	309
V3 B	333
V3 C	321
V3 D	184
V4 A	920
V4 B	281
V4 C	285
V4 D	334
V5 B	689
V5 C	435
V5 D	336
V6 B	200
V6 C	1000
V6 D	614
V7 A	511
V7 B	585
V7 C	530
V7 D	450
V8 C	426
V8 D	786
V9 D	1000

Prøve	Vekt (g)
H1 B	550
H1 C	250
H1 D	282
H3 A	522
H3 B	540
H3 C	230
H3 D	234
H6 D	483
H7 D	630
H11 A	630
H11 B	337
H11 C	289
H11 D	215
H14 A	283
H14 B	377
H14 C	402
H14 D	333

Prøve	Vekt (g)
F1 A	245
F1 B	342
F1 C	344
F1 D	305
F2 C	302
F3 D	556
F4 A	268
F4 C	315
F4 D	360
F5 A	684
F5 B	259
F5 C	365
F5 D	765
F6A	265
F6 B	520
F6 C	282
F6 D	113

I tidligere sedimentundersøkelser av de samme tre vannene, er det de øverste 0-3 cm som er prøvetatt og karakterisert (Andersen og Færøvik, 2006; Molversmyr og Andersen, 2006; Molversmyr 2010). I og med at det i denne undersøkelsen ble brukte en annen metode for sedimentprøvetaking og sjikting som førte til mindre tydelige sjikt, må en ta det i braktning når en sammenligner resultater fra denne undersøkelsen men tidligere data.

Prøveopparbeiding: Sedimentene ble homogenisert under anaerobe forhold ( $N_2$ -atmosfære) og deretter ble prøver tatt ut for bestemmelse av redusert og oksidert jern som et mål på redoksforholdene. Videre håndtering av sedimentene og uttak av prøver for sekvensiell ekstraksjon, bestemmelse av tørrstoff (TS), glødetap og gløderest av tørrstoff, pH, og ledningsevne ble gjennomført på bank og tilgang på oksygen.

Bestemmelse av tørrstoffinnhold: En våt sedimentprøve med kjent vekt ble tørket ved  $105\text{ }^\circ\text{C}$  i 24 timer. Vekttapet etter tørkingen tilsvarer vannmengden i prøven. Tørrstoffbestemmelsen ble foretatt med tre gjentak per prøve.

Bestemmelse av glødetap: Tørket jordprøve ble forbrent ved  $550\text{ }^\circ\text{C}$  i seks timer. Vekttapet, også kalt glødetap er et mål for andel organisk materiale.

Bestemmelse av pH-verdi: 25 ml oksygenfritt vann ble tilsatt til 10 g jordprøve. Prøven ble ristet i 1 time uten tilgang av oksygen. Etter at partikkelfasen hadde sedimentert, ble pH målt i vannfasen.

Bestemmelse av to- og treverdig jern ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ): Redusert jern,  $Fe^{2+}$ , og oksidert jern,  $Fe^{3+}$ , bestemmes i henhold til en metode utviklet av Stookey (Stookey, 1970) som bruker ferrozine til bestemmelse av  $Fe^{2+}$ . Jordprøven ekstraheres med 0,5 molar saltsyre i anaerobt miljø.  $Fe^{2+}$  som lager en fargekompleks med ferrozine bestemmes fotometrisk.  $Fe^{3+}$  som befinner seg i ekstraktet blir deretter redusert til  $Fe^{2+}$  ved hjelp av hydroxylamin og mengde  $Fe^{2+}$  blir på nytt bestemt på samme måte som nevnt ovenfor. Mengde  $Fe^{3+}$  bestemmes som differanse av disse to målingene.

Bestemmelse av Total P, Al, Fe, Ca og Mn: The sediments were placed in a plastic flask and dried by lyophilizing for 36 hours. 0.1 g of freeze-dried material were transferred to a 15 mL metal free PP tube and 2 mL of concentrated nitric acid (63% purity, Suprapur quality) were added. The suspension was stirred in a vortex for 1 minute and submitted to ultrasound power using an ultrasonic bath for 1 hour. Later, the tube was placed in an oven at 90 degrees for 48 hours. Afterwards, the content was allowed to cool, centrifuged to remove the solids and the supernatant was quantitatively transferred to a volumetric flask that was finally topped up to 50 mL with MQ water.

The content of Al, Fe, Ca, Mn and Total P was performed by IPC-MS using an Agilent 7700 instrument following an accredited method established at NIVA.

Sekvensiell ekstraksjon – vurdering av potensielt mobilisering/frigjøring av fosfor:

Det finnes mye litteratur om sekvensielle ekstraksjonsmetoder og ulike løsemidler. I denne undersøkelsen brukte vi en litt modifisert prosedyre som tidligere er anvendt i de samme vannene (Andersen og Færøvik, 2007; Molversmyr 2010; Molversmyr og Andersen 2006).

Ekstraksjonstrinnene som ble brukt var som følger: i) ammoniumklorid,  $NH_4Cl$  (lettløselig adsorbent og porevann P), ii) dithionitt,  $Na_2S_2O_4$  (redoks-labil fraksjon, jernbundet fosfor som frigjøres under reduserende forhold), NaOH (løselig ved høy pH, P bundet til oksider av jern og aluminium – pH labilt fosfor) og HCl (løselig ved lav pH, fosfor bundet til apatitt).

Kort beskrevet så ble 1 gram våtvekt sediment tilsatt 25 ml løsemiddel, ristet på ristebord (125 rpm) før sentrifugering (10.000 rpm) i 5 min, filtrer gjennom  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  cellulose acetat filter, vannfasen tas over i en målekolbe, nye 25 ml løsemiddel tilsettes, ristes opp, sentrifugeres, filtreres på nytt og vannfasen tas over i målekolben (se tabell V2).

Tabell V2. Prosedyre for sekvensiell ekstraksjon

Ekst.trinn	Beskrivelse
1	1 g sediment (våtvekt)
	Tilsett 25 ml 1 M deoksygenert NH <sub>4</sub> Cl
	Settes på ristebord (125 rpm) i 30 min
	Sentrifuger 10.000 rpm 5 min
	Filtrer gjennom 0,45 um filter
	Overfør til vannfasen til målekolbe
	Tilsett en gang til 25 ml 1 M deoksygenert NH <sub>4</sub> Cl
	Oppslemmes og blandes, sentrifuger, filtreres og overføres til samme prøveflaske
2	Restsediment tilsettes 25 ml 0,11 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Settes på ristebord (125 rpm) i 60 min
	Sentrifuger 10.000 rpm 5 min
	Filtrer gjennom 0,45 um filter
	Overfør til vannfasen til målekolbe
	Tilsett en gang til 25 ml 0,11 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Oppslemmes og blandes, sentrifuger, filtreres og overføres til samme prøveflaske	
3	Restsediment tilsettes 25 ml 1 M NaOH
	Settes på ristebord (125 rpm) i 16 timer
	Sentrifuger 10.000 rpm 5 min
	Filtrer gjennom 0,45 um filter
	Overfør til vannfasen til målekolbe
	Tilsett en gang til 25 ml 1 M deoksygenert NaOH
Oppslemmes og blandes, sentrifuger, filtreres og overføres til samme prøveflaske	
4	Restsediment tilsettes 25 ml 0,5 M HCl
	Settes på ristebord (125 rpm) i 16 timer
	Sentrifuger 10.000 rpm 5 min
	Filtrer gjennom 0,45 um filter
	Overfør til vannfasen til målekolbe
	Tilsett en gang til 25 ml 0,5 M HCl
	Oppslemmes og blandes, sentrifuger, filtreres og overføres til samme prøveflaske
Restsediment lagres kjølig til Total P og orto.P bestemmes	

Referanse vedlegg1:

Stookey L.L. 1970. Ferrozine - A New Spectrophotometric Reagent for Iron. *Analytical Chemistry* 42:779-781.



## Vedlegg 2.

### Ekstraksjon og analysemetodikk for bestemmelse av fytinsyre og nedbrytningsprodukter

#### Extraction method

The extraction of inositol phosphates from sediments was performed adapting a method published by Sjöberg and co-authors (2016). 1 g of freeze-dried sediments were placed in a 15 mL PP tube and extracted with 10 mL of a water solution containing 0.25 M NaOH and 0.05 M Na<sub>2</sub>EDTA. The samples were placed in an ultrasounds bath for 5 minutes to break down the sediment granules and afterwards transferred to a rotary shaker for 6 hours. The samples were centrifuged for 20 minutes at 4000 rpm and 150 µL of supernatant were transferred to a chromatographic vial with insert, diluted with 150 µL ultrapure water and stored for LC-QTOF analysis. The quantification of the different IPs was performed injecting raw and fortified samples.

#### Instrumental method

The analytical method was adapted from Duong et al (2017). The analysis of the 6 inositol phosphates (InsPs) was carried out with a Waters Acquity UPLC system (Milford, MA, USA) equipped with a binary solvent manager and a sample manager. Chromatographic separation was performed using a BioBasic™ AX anion-exchange column (2.1 × 150 mm, 5-µm particle size, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). The UPLC was coupled to a Xevo G2-S Q-TOF mass spectrometer (Waters, Milford, MA USA) using MSe, that allows both precursor and product ion data to be simultaneously acquired during a single run, operating in electrospray ionization interface (ESI) in negative ionization mode.

Analyses were performed injecting 5 µ. The analytical column and the guard column were kept at 25 °C and the sampler manager at 5 °C. The weak and strong wash used to remove the contaminants from the needle and the injection port were 100% water (500 µL) and 20% ACN in water (100 µL) respectively. InsPs were eluted using two mobile phases: (A) CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O (5:95, v/v) and (B) 200 mM aqueous (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. The target compounds (i.e., the different InsP forms) were eluted at 200 µL min<sup>-1</sup> with a 21-min gradient program beginning with mobile phase A for 0.5 min, followed by 0 to 20% B over 2 min, and finally 20 to 55% B over 14 min. At the end of each run, the column was washed with 100% mobile phase A for 20 min. The source conditions whose maximum intensities were achieved were the following: capillary voltage 3 kV, sample cone, 20 V, source offset 80 V, source temperature 120 °C, desolvation temperature 500 °C, cone gas flow rate 50 L h<sup>-1</sup>, desolvation gas (N<sub>2</sub>) flow rate 1000 L h<sup>-1</sup>. The acquisition range was between 220 and 700 Da. Analyses were performed using an external reference (Lock-Spray), consisting of 0.2 mg mL<sup>-1</sup> solution of leucineenkephalin infused continuously at 10 µL min<sup>-1</sup> via a lockspray interface generating a reference signal for real-time correction of the mass accuracy.

Spectra were acquired and analyzed using MassLynx software (Version 4.1, Waters Corporation). The accurate masses used for each of the InsPs were:

Tabell V3. Accurate mass for different compounds (IP1-IP6).

Species	Accurate mass (m/z)		
IP1	259.021		
IP2	338.988		
IP3	418.954		
IP4	498.921		
IP5	291.083		
IP6	291.083	659.068	329.031

References vedlegg 2.

Duong, Q. H., Clark, K. D., Lapsley, K. G., & Pegg, R. B. (2017). Determination of myo-inositol phosphates in tree nuts and grain fractions by HPLC–ESI–MS. *Journal of Food Composition and Analysis*, 59, 74-82.

Sjöberg, P.J.R., Thelin P, Rydin, E. (2016). Separation of inositol phosphate isomers in environmental samples by ion-exchange chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Talanta*, 161, 392-397.

## Vedlegg 3: Utfyllende kommentarer om resultatene

### Sediment sammensetning

Vanninnhold, glødetap (organisk materiale): Vanninnhold i sedimentprøvene i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet var relativt like, henholdsvis rundt 66-90% og 78-90%, og var generelt høyere enn i Vansjø som lå rundt 63-78% (Tabell 4, Figur 6 i hovedteksten). Mens sediment i Vansjø er marin avsetning og inneholder mye leire og har lavt innhold av organisk materiale, 6,6-9,5 %, er det langt høyere innhold av organisk materiale i sediment i Hålandsvatnet (14-21%) og i Frøylandsvatnet (mellom 18-34%, med unntak for lokalitet F5 utenfor Klepp st., rundt 7-10%).

pH: Det var ingen klare forskjeller å finne i pH i sediment; Frøylandsvatnet 5,6-6,7, Hålandsvatnet 5,6-7,05, og Vansjø 5,3-6,8.

Redusert og oksidert jern ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ): Andelen redusert jern,  $Fe^{2+}$ , i forhold til oksidert jern,  $Fe^{3+}$ , varierte mye mellom lokalitetene i alle tre vannene (Tabell 4). Generelt inneholder leirholdig sediment i Vansjø mer redusert  $Fe^{2+}$  enn Hålandsvatnet og Frøylandsvatnet. Det var problemer med å prøveta godt bevarte sedimentlag og det kan være lokaliteter som er mer reduserende enn prøveresultatet viser.

Jern (Fe): Konsentrasjonen av Total Fe (Tot.Fe) varierte mye i Frøylandsvatnet; fra 4.773 mg/kg TS (F3 – lokalitet utenfor Bryne, 1 m dybde) til 88.608 mg/kg TS (F6 – utenfor Kværnaland) (Tabel 4, Figur 7a i hovedtekst). Også lokalitet F2 viste høy konsentrasjon, 85.568 mg/kg TS. I Hålandsvatnet og Vansjø lå Tot. Fe konsentrasjonen henholdsvis 33.729 (H1) - 95.674 mg/kg TS (H14-s2), og 50.998 mg/kg TS (V1) - 91.069 (V8) mg/kg TS.

Kalsium (Ca): Mens det var relativt store svingninger i Ca-konsentrasjonen i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet; henholdsvis 5.409 (F1) – 12.723 (F4) mg/kg TS, og 4.907 (H7) – 12234 (H3) mg/kg TS, var konsentrasjonensnivået lavere og mer stabilt i Vansjø; 6599 (V1) - 9014 (V4) mg/kg TS (Tabell 4, Figur 7b i hovedtekst).

Aluminium (Al): Al-konsentrasjonsnivået i sediment i Vansjø var høyere enn i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet (Tabell 4, Figur 7c i hovedteksten). I Vansjø var Al-konsentrasjonen mellom 59.167 mg/kg TS (V3) til 85.039 mg/kg TS (V8), og de tre lokalitetene i Storefjorden var alle over 77.000 mg/kg TS. I Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet lå konsentrasjonen henholdsvis mellom 17.911 mg/kg TS (F3 utenfor Bryne) og 52.723 mg/kg TS (F4 utenfor Njåskogen), og mellom 22.671 mg/kg TS (H7) - 47.605 (H14-s2) mg/kg TS.

Mangan (Mn): I Vansjø og Frøylandsvatnet var Mn-konsentrasjonen i sedimentet jevnt over lave (Tabell 4, Figur 7d i hovedtekst). I Vansjø lå konsentrasjonen mellom 1.564 – 4.610 mg/kg TS, og med litt høyere nivå i Storfjorden enn i Vestre Vansjø. I Frøylandsvatnet, med Mn-konsentrasjon mellom 931 – 4.796 mg/kg TS, var høyeste nivå ved F1 (dypeste punkt) og F2. I Hålandsvatnet var det tre lokaliteter som skilte seg ut i forhold til de andre; H14-s1 og s2, H1 og H3 hadde Mn konsentrasjoner så høye som 12.136-18.377 mg/kg TS. Om dette skyldes geologiske eller menneskelig tilførsel er uvisst, men det er intensiv grønnsaksproduksjon med avrenning til lokalitet H14 og H3, og som kan tenkes ha en påvirkning. I de andre lokalitetene i Hålandsvatnet lå konsentrasjonen mellom 2.720-4.330 mg/kg TS.

## **Bindingskapasitet av fosfor i sediment**

### Forholdet Tot.Fe/Total P:

Forholdet mellom Tot. Fe/Total P var stabilt mellom 25-38 i Vansjø, og var generelt langt høyere enn i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet.

Tot.Fe/Total P-forholdet i de tidligere undersøkelser i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet (Molversmyr 2010; Molversmyr og Andersen 2006) lå rundt 10 og opp mot 15, med unntak for lokalitet HÅL som tilsvarer H1 i denne undersøkelsen på ca 7. Det er samme lokalitet, H1, i denne undersøkelsen som også viser lavest Tot. Fe/Total P-forhold (5.6). Høyest forhold Tot. Fe/Total P ble i Hålandsvatnet funnet ved lokalitetene utenfor H7 og H11 (rundt 15), og i Frøylandsvatnet ved lokalitet F5, utenfor Klepp st. (20-26). Lokalitetene F3, utenfor Bryne på 1 m dyp (ny i denne undersøkelsen), og F1, dypeste punkt 27 m, hadde lavest forholdstall Tot.Fe/Total P; henholdsvis 3.2 og rundt 6.

### Forholdet Al/Total P:

Forholdet mellom Al/Total P var lavt i Hålandsvatnet (4,4-8,4) variere litt mer i Frøylandsvatnet (3,4-27,1) mens i Vansjø, var langt høyere (24,6-36,1).

### Forholdet Ca/Total P:

Forholdet mellom Ca/Total P i Vansjø viste også her jevnt nivå, mellom 2,3-4,2, med en trend med lavere forholdstall i Storfjorden enn i Vestre Vansjø. I Hålandsvatnet var forholdet Ca/Total P generelt lavere, 0,9-2,0, mens i Frøylandsvatnet varierte mye fra 0,8 (F1 – dypeste punkt) til 6,8 (F5 utenfor Klepp st.). De to lokalitetene med høyt forholdstall, har generelt samme kalsium-nivå som andre lokaliteter, men langt lavere Total P nivå. Hvorvidt fosfor foreligger bundet til kalsium, og i såfall i hvilken form, er ikke kjent.

## **Potensiell utlekkbar fosfor i sediment (sekvensiell ekstrahering)**

Som i tidligere undersøkelser, ble andelen potensielt utlekkbar fosfor i sediment karakterisert ved bruk av sekvensiell ekstrahering. I tidligere undersøkelser estimeres mengde organisk P ved differansen mellom Total P og orto.P i alkalisk løsning (NaOH-løsning). Uorganisk P kan også forefinnes, men er kjent for å utgjøre en liten andel av Total P. For å skille mellom estimert organisk P-fraksjon og kjemisk bestemmelse av fytinsyre og nedbrytningsproduktene, blir estimert organisk P satt i hermetegn «Org. P».

Sekvensiell ekstraksjon med fire løsemiddel ble utført med sediment fra fire lokaliteter fra hvert vann; i) ammoniumklorid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (lettløselig adsorbent og porevann P), ii) dithionitt,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (redoks-labil), iii) NaOH (pH-labil) og iv) HCl (apatittbundet - løselig ved lav pH). Fordi ekstraherbar mengde P i tidligere undersøkelser er gitt i mg/g TS, er denne enheten valgt her, selv om Total P og andre parametre er gitt i mg/kg TS som er mest vanlig i vitenskapelig litteratur.

Som i tidligere undersøkelser, var pH-labil P dominerende i alle sedimentprøvene (figur 11 i hovedtekst). I Frøylandsvatnet var Total P i pH-labil fraksjon 2,3 og 4,0 mg/g TS i henholdsvis F4 (nedenfor Njåskogen) og F1 (dypeste punkt) og lavere enn 1 mg/g TS i F3 og F5. I Hålandsvatnet lå konsentrasjonen rundt 1,9 - 3,4 mg/g TS i alle lokalitetene, og høyset i H3 og H11 (utenfor Båtvik). I Vansjø var pH-labil Total P 1,2 – 1,4 mg/g TS i V7 og V8 og rundt 0,7 mg/kg TS V1 og V4.

Redoks-labil P i denne undersøkelsen var generelt lavt i alle prøver. Høyeste målte Total P var rundt 0,4 mg/g TS (F1, H1 og H3). I lokaliteten H14, ble Total P målt til 1,5 mg/g TS og orto.P til 0,06 mg/g TS, det vil si estimert «Org.P» utgjør hovedandelen i prøven. Det er liten grunn til å tro at denne lokaliteten er veldig andelerledes enn de andre, og det reises tvil om riktigheten av denne analysen, og inntil nye data bekrefter dette, diskuterer vi ikke dette videre.

I tidligere undersøkelser (Molversmyr 2010; Molversmyr og Andersen 2006) utgjorde redoks-labilt P omtrent samme størrelse som pH-labilt i F2 og F1, og i de tre prøvene fra Hålandsvatnet var redoks-labilt P lavere enn pH-labilt P.

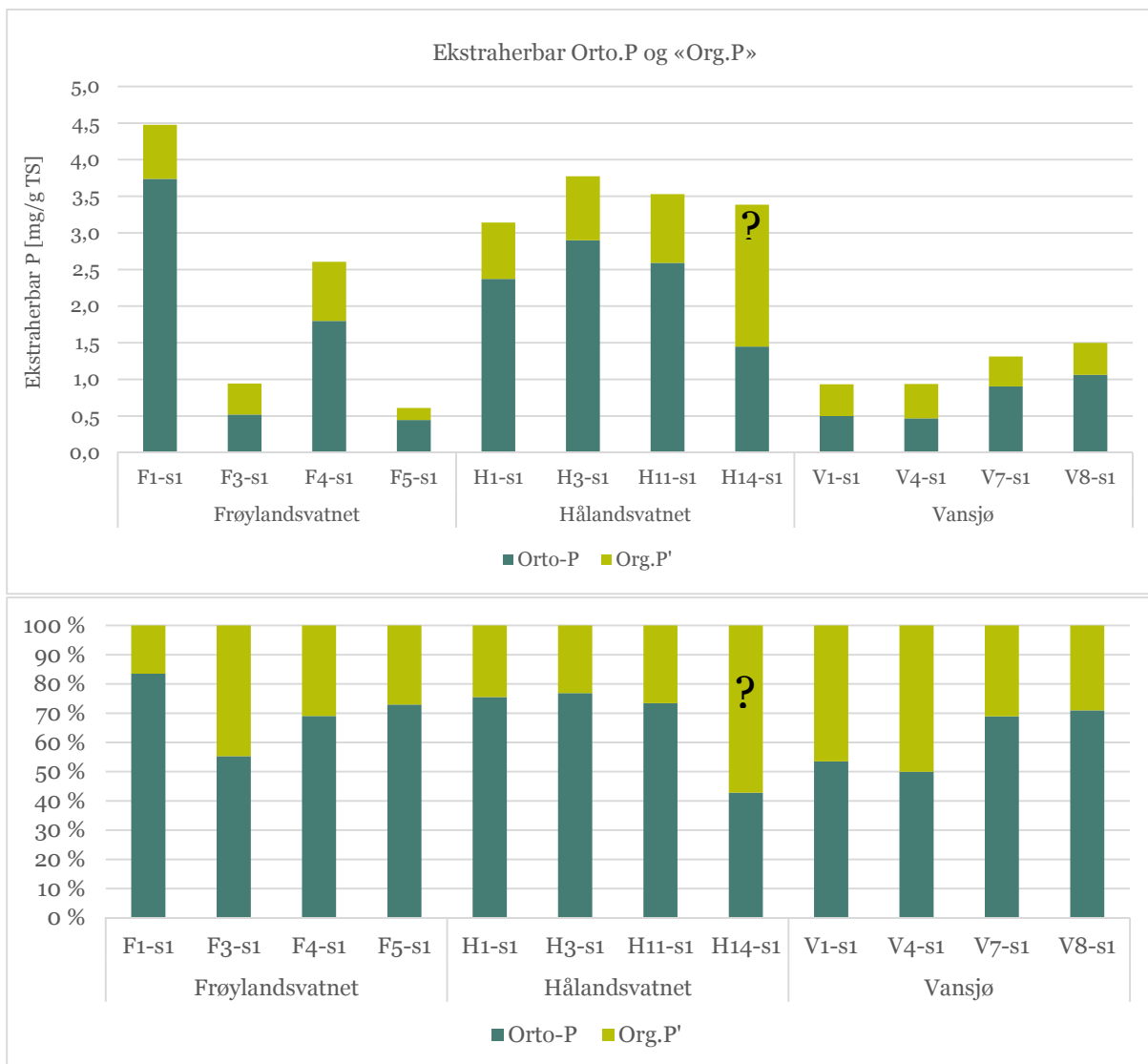
Syreløselig Total P, også omtalt som apatittbundet P (i tidligere undersøkelser refraktivt P), var generelt lavt og var 0,09 mg/g TS eller lavere i de fleste lokalitetene. Lokalitetene V1 og V4 i Vansjø var unntak med 0,2 mg/g TS.

Lettløselig Total P var 0,023 mg/g TS eller lavere i alle sedimentprøver.

Algetilgjengelig Orto.P utgjorde hovedandelen, men estimert «Org.P» konsentrasjon i pH-labil fraksjon var 0,9 mg/g TS (= 900 g/kg TS) i lokaliteten H11. Lokalitetene H3, H1, F4 og F1 hadde estimert «Org.P» rundt 0,6 – 0,7 mg/g TS, i H14 0,5 mg/g TS, og i F5 så lav som 0,1 mg/g TS. I Vansjø var «Org.P» i pH-labil fraksjon 0,2-0,5 mg/g TS.

Kvantifiseringsgrensen for Orto.P (> 0,05 mg/g TS) er høyere enn Total P og for enkelte fraksjoner vil blir dermed estimert «Org.P» noe høyere enn med en bedre kvantifiseringsgrense for orto.P. I sediment fra lokalitetene V1 og V4 synes «Org.P» å dominere den syreløselige/refraktive fosforet (0,2 mg/g TS). Tilsvarende, men i enda lavere konsentrasjoner, 0,07-0,09 mg/g TS, synes estimert «Org.P» å dominere den syreløselige/refraktive fosforet i lokalitetene V7, V8, H1, H3 og F4. Det er også mulig at uorganisk P foreligger som polyfosfat og derfor ikke blir fanget opp av Orto.P analysen.

Ved de fleste lokalitetene er pH-labilt «Org.P» fullstendig dominerende i forhold til er de andre fraksjonen, men for V1 og V4 er de pH-labilt og syreløselig/refraktivt i samme størrelsesorden.



**Figur V1.** Ekstraherbar fosfor, vist som Orto.P og estimert «Org.P», i sum av alle fire ekstraktene som konsentrasjon, mg/kg TS (a) og i prosent (%).

Prosentvis mengde estimert «Org.P» var høyest i lokaliteten F3 (utenfor Bryne), og utgjorde 45% av ekstraherbar Total P (Figur V1). I Hålandsvatnet var det liten variasjonen i ekstraherbar i Total P mellom de fire lokalitetene, men lokalitet H14 skilte seg ut med langt høyere mengde og andel «Org.P», 1,9 mg/g TS tilsvarende 57%. I Vansjø var det også liten variasjon mellom lokalitetene, men ekstraherbar P var lavere (rundt 1-2 mg/g TS) enn i Hålandsvatnet, og andelen «Org.P» generelt høyere enn for de to andre vatnene (30-50%). Lokalitetene V7 og V8 i Storefjorden hadde ca. 2 ganger høyere Orto.P enn V1 og V4 i Vestre Vansjø, men lavere andel «Org.P» høyere ekstraherbar.

For mange av sedimentene var det betydelig avvik mellom sum Total P ekstrakt og Total P i sediment. Det samme ble observert i tidligere undersøke.

### Innhold av fytinsyre og nedbrytningsproduktene

Fytinsyre (IP6) og nedbrytningsproduktene IP5, IP4, IP3, IP2, og IP1 hadde ulike kvantifiseringsgrenser; IP1: 1,0 mg/kg TS; IP2: 1,7 mg/kg TS; IP3: 50,4 mg/kg TS; IP4: 278,6 mg/kg TS; IP5: 27,0 mg/kg TS; IP6: 0,7 mg/kg TS .

### Sum fytinsyre og nedbrytningsproduktene (sum IP1-IP6):

Konsentrasjonen av sum fytinsyre og nedbrytningsproduktene varierte fra 476 til 3.130 mg/kg TS, og utgjorde over 80-100% av total P i flere sedimentprøver (Figur 11 i hovedtekst). Det var overraskende at organisk P utgjorde så stor andel av Total P, men ettersom det er første gang metoden brukes for den type sediment, har vi ingen andre resultater å sammenligne med. Det kan være forskjeller i oppslutning- og ekstraksjonsprosedyrene i metodene brukt for bestemmelse av Total P og fytinsyre som påvirker resultatene og gjør at sum organisk P er høyere enn Total P. Til tross for at prøvene er blandet/homogeniserte før uttak av subprøver til ulike analyser, er ikke prøvene fullstendig homogenisert som i en ren slurry med mekaniske omrøring for eksempel, og det mulig at det er noe forskjell mellom subprøvene for Total P- og fytinsyre-bestemmelse. Uansett, resultatene gir et godt bilde på variasjon mellom lokaliteter og vann.

Det mest påfallende er at sedimentprøvene i Vansjø som viser relativt liten variasjon i konsentrasjonsnivå for Total P og de aller fleste andre målte parametere (og med en trend med høyere Total P, Tot. Fe, Al og Mn i Storefjorden enn Vestre Vansjø), har så stor variasjon i konsentrasjonen av sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter. Høyeste konsentrasjon, 2353 – 2989 mg/kg TS, ble målt i lokalitetene V2 og V5 (Vestre Vansjø) og V8 (midt i Storefjorden). I de andre lokalitetene V3, V4 og V9 var konsentrasjonen mellom 476-722 mg/kg TS. Lokalitetene V2 og V5 som ligger nær Dillingøya, har avsig fra skog og myr, samt at det er grønnsaksproduksjon og intensivt landbruk, som antas å kunne påvirke disse lokalitetene. Hvorfor lokalitet V8 som ligger midt i Storefjorden på 27 m dybde, har så høy konsentrasjon, når lokalitet V9 som også ligger i Storefjorden (32 m) har langt lavere konsentrasjon (722 mg/kg TS), er vanskelig å ha en forklaring om.

I Frøylandsvatnet lå sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter fra rundt 1200 mg/kg TS i lokalitetene F5 (utenfor Klepp st.) og F3 (Bryne), 1743 mg/kg TS i lokalitet F6 (utenfor Kværnaland) og mellom 2500-3130 mg/kg TS i de øvrige lokalitetene F4 (nedenfor Njåskogen), F2 (nedenfor Tu med landbruksaktivitet i en helning mot Frøylandsvatnet) og F1 (dybeste punkt). Basert på estimert andel organisk P i tidligere undersøkelse (differansen Total P og orto.P i alkalisk ekstrakt) (Molversmyr og Andersen 2006), var konsentrasjonen rundt 1000 mg/kg TS i F2 og rundt 500 mg/kg TS i F1, og som er betydeligere lavere enn kjemisk målte organisk P i denne undersøkelsen.

I Hålandsvatnet var konsentrasjonen av sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter generelt lavere enn i Frøylandsvannet. Med unntak av H7 med 2369 mg/kg TS og et av sjiktene i H14 med 2193 mg/kg TS, var konsentrasjonen i de to andre lokalitetene mellom 875 – 1777 mg/kg TS.

### Nedbrytningsproduktet IP5:

I denne undersøkelsen er det det første nedbrytningsproduktet fra fytinsyre IP5 (IP6→IP5) som er den dominerende forbindelsen. IP5 ble målt i konsentrasjoner fra 292 til 2.591 mg/kg TS. De høyeste konsentrasjonene over 2.000 mg/kg TS ble målt i F1 (dypeste punkt), F2 (nedenfor Tu), F5 (nedenfor Njåskogen), H7, og de tre lokalitetene V2, V5 og V8 i Vansjø.

### Nedbrytningsproduktene IP3 og IP4:

Nedbrytningsproduktene IP3 og IP4 ble ikke påvist i konsentrasjoner over kvantifiseringsgrensene, henholdsvis 50,4 og 278,6 mg/kg TS.

### Nedbrytningsproduktene IP1 og IP2:

Med tre unntak, lokalitetene F4 (nedenfor Njåskogen, 514 mg/kg TS), F6 (utenfor Kvernaland, 232 mg/kg TS), og V8 (nest dypeste punkt i Storefjorden, 311 mg/kg TS), var konsentrasjonen av IP2 generelt høyere i sediment i Hålandsvatnet (89-188 mg/kg TS) enn i Frøylandsvatnet og Vansjø (fig.). Mens kun en sedimentprøve hadde IP1-konsentrasjoner over 50 mg/kg TS i Frøylandsvatnet (F4, 100 mg/kg TS), og ingen i Vansjø, hadde sju av prøvene i Hålandsvatnet IP1 konsentrasjoner mellom 55-105 mg/kg TS. Høyeste konsentrasjon var målt ved H11 (95-105 mg/kg TS i begge sjikt). Dette er

samme lokalitet som i tidligere undersøkelser hadde høyeste Total P konsentrasjon (ca 8000 mg/kg TS) (Molversmyr 2010).

#### Fordeling mellom fytinsyre og ulike nedbrytningsprodukter

Når en ser på fordeling av fytinsyre og de ulike nedbrytningsprodukter (IP1 til IP6) (Figur 12 i hovedtekst), ser vi en trend hvor lokalitetene med laveste konsentrasjon av sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter har høyest konsentrasjon og andel fytinsyre (IP6); dette gjelder for F3, F5, H6, og de fire lokalitetene V1, V3, V7 og V9 i Vansjø. Det er unntak fra denne trenden, for eksempel sediment fra lokalitet V4 som også har lavt innhold av sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter, men hvor fytinsyre var det laveste som var målt i denne undersøkelsen.

#### Variasjon mellom sedimentsjikt:

Det var liten variasjon i konsentrasjon og fordeling mellom ulike IP-forbindelser i s1 og s2 i lokalitet F1 (2483 og 2833 mg/kg TS). Derimot var både konsentrasjon og fordelingen forskjellig i s1 og s2 i sediment fra F5 (2463 og 1159 mg/kg TS), H11 (1541 og 875 mg/kg TS), og H14 (1328 og 2193 mg/kg TS). Kun ett sedimentlag ble analysert i Vansjø. Tatt i betraktning problemene med å splitte de ulike sedimentlagene og at det ikke er andre resultater og sammenligne med, diskuteres dette ikke nærmere.

#### Prosentvis fordeling av fytinsyre og nedbrytningsproduktene:

IP5 var den dominerende forbindelsen som i prosent utgjorde fra 50- 95% av sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter (Figur 11 i hovedtekst). Gjennomsnittlig andel IP5 var rundt 80% i sediment fra Frøylandsvatnet og rundt 72-74% i sediment fra Hålandsvatnet og Vansjø.

Høyeste andel fytinsyre, IP6, ble målt i Vansjø, hvor 4 av lokalitetene (V1, V3, V7 og V9) inneholdt mellom 24 og 42% IP6. Dette var sedimentprøver som hadde sum IP1-IP6 konsentrasjoner mellom 476-1265 mg/kg TS. De høyeste IP6-konsentrasjonene, 337-361 mg/kg, ble målt i 3 av disse prøvene. Høyeste konsentrasjon av IP2 ble målt i lokalitetene V2, V5 og V8 (146-311 mg/kg TS), som alle var de sedimentprøvene med høyeste konsentrasjon sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter.

#### Prosentvis andel fytinsyre og nedbrytningsprodukter i forhold til Total P:

I Vansjø-lokalitetene V2, V5 og V8 utgjorde sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter rundt 85-110% av total P (Figur 13 i hovedtekst). Kun lokalitet H7 i Hålandsvatnet har høy andel sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter (84%) mens de andre lå mellom 12-36%. I Frøylandsvatnet pekte lokalitetene F3 (Bryne) og F5 (Klepp st.) seg ut, og sum fytinsyre og nedbrytningsprodukter utgjorde rundt 80-85%, mens de andre lå rundt 30-40%.



## **Vedlegg 4: Feltlogg fra COWI**

NORSK INSTITUTT FOR BIOØKONOMI

# FELTLOGG - SEDIMENT SOM INTERN FOSFORKILDE I VANN MED EUTROFIPROBLEMER



# INNHOOLD

1) Innsjøene .....	51
2) Metode .....	51
3) Feltobservasjoner, kart og koordinater .....	52
3.1 Frøylandsvatnet .....	52
3.2 FR 6 .....	54
3.3 FR 5 .....	54
3.4 FR 4 .....	55
3.5 FR 3 .....	55
3.6 FR 2 .....	55
3.7 FR 1 .....	56
4) Hålandsvatnet .....	56
4.1 HÅ 1 .....	57
4.2 HÅ 3 .....	57
4.3 HÅ 6 .....	57
4.4 HÅ 7 .....	57
4.5 HÅ 11 .....	57
4.6 HÅ 14 .....	57
5) Vansjø .....	58
5.1 VA 1 .....	59
5.2 VA 2 .....	60
5.3 VA 3 .....	60
5.4 VA 4 .....	61
5.5 VA 5 .....	61
5.6 VA 6 .....	62
5.7 VA 7 .....	62
5.8 VA 8 .....	63
5.9 VA 9 .....	63

# 1 Innsjøene

Innsjøene som er valgt ut i dette prosjektet er hhv Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet på Jæren og Vansjø i Østfold. Valgte innsjøer er alle grundig studert på flere parametere over flere år, noe som gir god bakgrunnskunnskap for sedimentundersøkelser med hensyn på fosfor og intern gjødsling.

## 2 Metode



*Figur 1 Bilde av HTH- kjerneprøvetaker*

Koordinatene til hvert prøvepunkt ble satt med en Garmin Montana GPS, og punktene er valgt med bakgrunn i tidligere sedimentprøvetakinger.

Dybde ble målt med håndholdt ekkolodd

Prøvetaking av sedimenter ble utført med en HTH kjerneprøvetaker. Prøvene skulle i utgangspunktet splittes i fire deler:

- 1) 0-5 cm dybde
- 2) 5-15 cm
- 3) 15-30 cm
- 4) 30-40

Dette lot seg ikke gjennomføre i praksis, da de fleste prøvene var altfor vannholdige og knapt lot seg splitte i det hele tatt. Prøvene ble derfor forsøksvis splittet i fire like store deler, så godt det lot seg gjøre. Det var også et poeng å tilføre minst mulig oksygen under prøvetakingen/splittingen, det ble derfor tredd en plastpose over røret, en del av prøven ristet/rent ut, og posen forseglet.

Vannprøver fra bunnvannet ble hentet med en vannhenter, ca en meter over bunnen for å unngå suspendert materiale i prøvene.



*Figur 2 Bilde av Ruthner vannhenter*

Oksygen i bunnvannet ble målt rett i vannhenteren med en oksygensensor påkoblet et multimeter. Prøvene er merket med stor forbokstav for innsjøkode, tall og bokstaver. Stor forbokstav for innsjønavn, tall for prøvenummer, og bokstavene A til D. A-D henspiller hhv øverste og nederste del av sedimentkjernen.

## 3 Feltobservasjoner, kart og koordinater

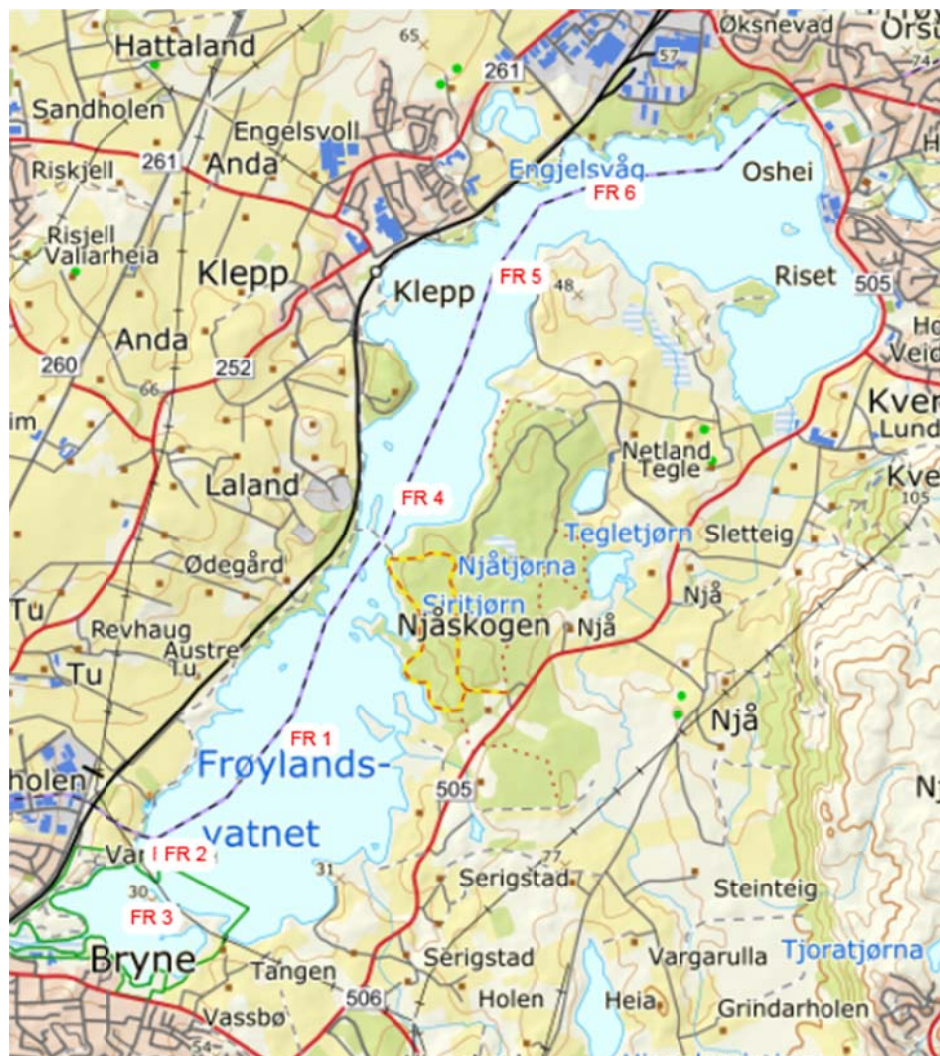
Prøvepunktene i Frøylandsvatnet og Hålandsvatnet er valgt med utgangspunkt i tidligere prøvetakninger i innsjøene. For Vannsjø ble punktene valgt ut fra kjennskap til innsjøen samt topografi og påvirkninger rundt. Beskrivelse fra hver innsjø med kart og koordinater beskrives enkeltvis for hver innsjø og hvert punkt.

### 3.1 Frøylandsvatnet



*Figur 3 Bilde fra Frøylandsvatnet prøvedagen*

Det var delvis skyet, med noen regnbyger, noe vind, ubetydelige bølger ved prøvetakingen. Det ble tatt sedimentprøver fra 6 punkter. Oversikt over prøvepunkter med koordinater, prøvedybde og oksygeninnhold i bunnvannet vises i tabell 1.



Figur 4 Kart med stasjonskode (norgeskart.no)

Tabell 1 Stasjonsnavn, koordinater, prøvedyp, temperatur og oksygen

Stasjon	UTM 32			Temperatur °C bunnvann	Oksygen mg/l bunnvann
	Nord	Øst	Dybde meter		
FR 6	6519903.58	309175.84	8	17	9
FR 5	6519426.73	308706.28	6	17	9,5
FR 4	6518188.93	308288.72	6	17	9,2
FR 3	6515791.41	307044.16	1	16,3	9,6
FR 2	6516150.2	307155.76	7,5	17	9,4
FR 1	6516833.89	307799.43	27	10	0,5

### 3.2 FR 6



*Figur 5 Sedimentkjerne fra FR6*

Det ble tatt to prøver, da første prøven kun hadde litt materiale i seg. Prøvepunktet ble flyttet noen meter for å se om forholdene ble bedre.

Sedimentene var svarte og uten klar lagdeling, ingen lukt. Ser tilsynelatende faste ut i prøverøret, men inneholder mye vann. Sedimentprøven lot seg dele inn i to deler, D og C. D prøven fra første forsøk er også med.

### 3.3 FR 5



*Figur 6 Sedimentkjerne fra FR5*

Sedimentene er leiraktige, litt løse. Lagdeling, grå i bunnen (D), lysere i toppen. Ikke lukt fra sedimenter eller vann. Prøver D-A.

### 3.4 FR 4

Sedimentene er veldig løse, svarte, uten klar lagdeling. Ikke lukt av vann eller sediment. B-prøven glapp. Prøver D, C, A.

### 3.5 FR 3



*Figur 7 Sedimentkjerne fra FR3*

Punktet er plassert inne i bukta mot Bryne. Her er det mye vannvegetasjon og meget grunt. Sedimentene er svart, organisk uten klar lagdeling. Kun D- prøve

### 3.6 FR 2



*Figur 8 Sedimentkjerne fra FR2*

Sedimentene er svart, organisk løs suppe uten klar lagdeling. Prøver D og C.

### 3.7 FR 1



Figur 9 Sedimentkjerne fra FR1

Punktet er det dypeste punktet i Frøylandsvatnet.  
Sedimentene er vandige, ikke klar lagdeling. Ikke lukt fra vann eller sediment

## 4 Hålandsvatnet

Ved prøvetakingen var det generelle inntrykket av Hålandsvatnet at algeoppblomstringen var stor, og veldig liten sikt i vannet.



Figur 10 Kart over prøvepunkter i Hålandsvatnet (norgeskart.no)



Tabell 2 Stasjonsnavn, koordinater, prøvedyp, temperatur og oksygen

Stasjon	UTM 32			Temperatur °C bunnvann	Oksygen mg/l bunnvann
	Nord	Øst	Dybde meter		
HÅ 1	6541775.25	306691.53	25	10,3	0
HÅ 3	6541783.54	307118.17	14	12,2	0
HÅ 6	6542008.45	306527.6	16	12	0
HÅ 7	6542279.65	306495.2	7	17,9	9,8
HÅ 11	6542428.55	305939.29	11	13,6	0
HÅ 14	6542815.52	305970.37	13	12	0

#### 4.1 HÅ 1

Punktet er det dypeste punktet i Hålandsvatnet.

Sedimentet er svart organiske med mye vann. Noe lukt av H<sub>2</sub>S fra bunnvannet. Prøver D, C og B.

#### 4.2 HÅ 3

Nederste 10 cm av sedimentet er brune, resten svart organisk, mye vann, løse sedimenter. Noe lukt av H<sub>2</sub>S i bunnvannet. Prøver D, C, B og A.

#### 4.3 HÅ 6

Sedimentet består av 5 cm vandig gjørme, resten svart suppe. Kun D- prøve.

#### 4.4 HÅ 7

Nederste 5 cm av sedimentet er brun gjørme, resten svart organisk vandig. Kun D- prøve. Ikke lukt fra sediment eller vannprøve.

#### 4.5 HÅ 11

Nederste 25 cm av sedimentet er brun gjørme, resten svart organisk fast gjørme. Ikke lukt fra vann eller sediment. Prøver D, C, B og A.

#### 4.6 HÅ 14

Nederste 5 cm av sedimentet er brunt, resten svart organisk. Fast gjørme, ingen klar lagdeling mellom brun og svart. Ingen lukt av vann eller sediment. Prøver D, C, B og A.

## 5 Vansjø



*Figur 11 Vansjø på prøvedagen*

Det var sol og oppholdsvær, med noe vind og bølger da prøvene ble tatt 10.08.17. Båten ble satt på vannet hos MOVAR, og i den forbindelse fikk COWI forespørsel om muligheten for at vi også kunne ta noen prøver for MOVAR samtidig. COWI valgte derfor å legge to prøvepunkter på samme sted som MOVAR ønsket dem.

Vanemfjorden og Vestfjorden uten nevneverdig siktedyp, brunt preg med mye cyanobakterier flytende rundt.



*Figur 12 Kart over prøvepunkter i Vansjø (norgeskart.no)*

Tabell 3 Stasjonsnavn, koordinater, prøvedyp, temperatur og oksygen

Stasjon	UTM 32			Temperatur °C bunnvann	Oksygen mg/l bunnvann
	Nord	Øst	Dybde meter		
VA 1	6587379.09	598629.08	3,4	20	9
VA 2	6589015.53	598153.05	5,5	19,7	8,7
VA 3	6590183.05	598989.95	6	19	8,6
VA 4	6591614.22	601142.02	4,5	20,4	8,8
VA 5	6589321.75	600545.07	5,5	19,5	8,7
VA 6	6587169.62	601169.39	6,5	19	8,7
VA 7	6585849.18	603017.14	12	18,8	8,2
VA 8	6584703.45	604369.75	27	13	6
VA 9	6585851.35	604247.15	32	12	6

## 5.1 VA 1



Figur 13 Sediment fra VA 1

Sedimentet er ca 20 cm grå leire, fast, prøver D+C. Ikke suspenderte materiale i vannsøylen over. Vannprøven klar og luktfri.

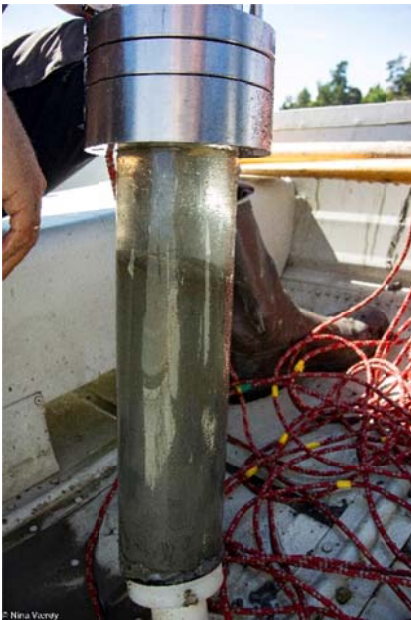
## 5.2 VA 2



*Figur 13 Sediment fra VA 2*

Sedimentet 25 cm grå leire, 4 splitt, mest vann i A.

## 5.3 VA 3



*Figur 14 Sediment fra VA 3*

Sedimentet 30 cm fast kjerne, grå leire. Prøve D-A. Ikke suspendert materiale i vannsøylen over

## 5.4 VA 4



*Figur 15 Sediment fra VA 4*

Sedimentet 30 cm fast grå leire, fire splitt, D-A. Ikke lukt fra sedimentene

## 5.5 VA 5



*Figur 16 Sediment fra VA 5*

Sedimentet 30 cm kjerne, fast leire, fire splitt, D-A. Noe sedimentert materiale i vannsøylen over som også har satt farge på yttersiden av sedimentkjernen

## 5.6 VA 6



*Figur 17 Sediment fra VA 6*

Fast sediment, men ble løsere etter som sedimentene ble tatt ut og toppvann rant ned. Ikke lukt fra vann eller sediment. Fire splitt

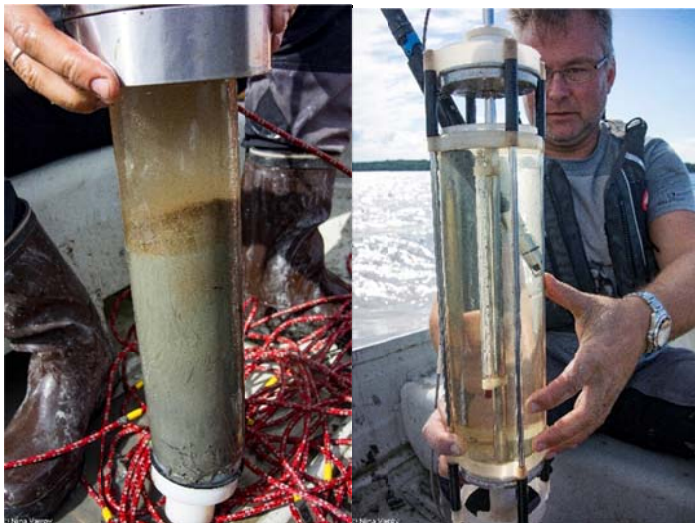
## 5.7 VA 7



*Figur 18 Sediment fra VA 7*

Faste grå leirsedimenter. Ikke lukt fra sediment eller vann, fire splitt

## 5.8 VA 8



*Figur 19 Sediment og vannprøve fra VA 8*

Fast grå sedimentsøyle, noe suspendert materiale i vannsøylen over. Ikke lukt fra vann eller sediment

## 5.9 VA 9



*Figur 20 Sediment fra VA 9*

Kort prøve, ca 20 cm, fast leire. Noe suspendert materiale i vannsøylen over. Ikke lukt fra vann eller sediment

# Etterord

Nøkkelord:	Organisk forfor, sediment, eutrofiering, avrenning, vannkvalitet
Key words:	Organic phosphorous, phytin acid, sediment, eutrofication, water quality
Andre aktuelle publikasjoner fra prosjekt:	



Norsk institutt for bioøkonomi (NIBIO) ble opprettet 1. juli 2015 som en fusjon av Bioforsk, Norsk institutt for landbruksøkonomisk forskning (NILF) og Norsk institutt for skog og landskap.

Bioøkonomi baserer seg på utnyttelse og forvaltning av biologiske ressurser fra jord og hav, fremfor en fossil økonomi som er basert på kull, olje og gass. NIBIO skal være nasjonalt ledende for utvikling av kunnskap om bioøkonomi.

Gjennom forskning og kunnskapsproduksjon skal instituttet bidra til matsikkerhet, bærekraftig ressursforvaltning, innovasjon og verdiskaping innenfor verdikjedene for mat, skog og andre biobaserte næringer. Instituttet skal levere forskning, forvaltningsstøtte og kunnskap til anvendelse i nasjonal beredskap, forvaltning, næringsliv og samfunnet for øvrig.

NIBIO er eid av Landbruks- og matdepartementet som et forvaltningsorgan med særskilte fullmakter og eget styre. Hovedkontoret er på Ås. Instituttet har flere regionale enheter og et avdelingskontor i Oslo.