



Evaluation of phosphorus of the struvite as fertilizer in soil with contrasting minerology

Evaluación del fósforo de la estruvita como fertilizante en suelos con minerología contrastada

Flores, L. A.¹, García-Ruiz, R.², Aranda, V.³, Calero, J.³

¹Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química.

²Universidad de Jaén, Departamento de Ecología.

³Universidad de Jaén, Departamento de Edafología y Química Agrícola.

Cite this paper/Como citar este artículo: Flores, L. A., García-Ruiz, R., Aranda, V., Calero, J. (2018). Evaluation of phosphorus of the struvite as fertilizer in soil with contrasting minerology. *Revista Bio Ciencias* 5, e395. doi: <https://doi.org/10.15741/revbio.05.e395>



ABSTRACT

The production of struvite from urban or livestock wastewater is an important strategy to generate recycled phosphorus (P), especially under a scenario of exhaustion of the primary sources of this nutrient. However, little is known on the availability of P-struvite in soil or the precipitation/solubilisation mechanisms in soils of different properties. The aim of this study was to assess for the solubility and P adsorption in soils of contrasting properties; calcareous soil on marl (pH 8.14) and siliceous soil on granodiorites (pH 6.74), with increasing concentrations of P-struvite and P-superphosphate (0 to 32 $\mu\text{g P mL}^{-1}$). The results indicate that struvite was more adsorbed reversibly on marls than on granodiorite. In addition, the fraction of P readily available to the plant was almost three times ($89 \mu\text{g P g}^{-1}$) higher on marl and on granodiorite ($31 \mu\text{g P g}^{-1}$). Furthermore, 100 % of struvite and superphosphate P adsorbed by soils was found in the most labile fractions (P and P Olsen membrane). We

Article Info/Información del artículo

Received/Recibido: November 4th 2017.

Accepted/Aceptado: March 14th 2018.

Available on line/Publicado: November 21st 2018.

RESUMEN

La producción de estruvita a partir de aguas residuales urbanas o ganaderas, es una importante estrategia para generar fósforo (P) reciclado, especialmente ante un escenario de agotamiento de las fuentes primarias de este nutriente. Sin embargo, se conoce poco sobre la disponibilidad de P de la estruvita en el suelo o sobre los procesos de precipitación en suelos con propiedades distintas. En este trabajo se realizaron ensayos de solubilidad y adsorción de P en suelos de propiedades contrastantes; olivares sobre margas (pH 8.14) y granodioritas (pH 6.74), con concentraciones crecientes de estruvita y superfosfato (0 a 32 $\mu\text{g P mL}^{-1}$), en la que se determinaron las fracciones de P lábil y no lábil en ambos tipos de suelos. Los resultados obtenidos indican que se adsorbe de forma reversible más estruvita en los suelos sobre margas, cuya fracción de P fácilmente disponible para la planta representó el triple de P ($89 \mu\text{g P g}^{-1}$) que en el caso de las granodioritas ($31 \mu\text{g P g}^{-1}$). Así mismo, el 100 % de P de la estruvita y del superfosfato adsorbido por los suelos, se encontraron en las fracciones más lábiles (P-membrana y P Olsen). Se concluye con este estudio que la estruvita es un fertilizante de lenta liberación altamente recomendado para su uso en la agricultura en general y en el olivar en particular.

*Corresponding Author:

Flores Pérez, Leticia Angélica, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Ciudad Universitaria, Av. Sn. Claudio y 18 sur, Col. Jardines de San Manuel, C.P.72570, Puebla, Puebla, México. Phone: +52(222) 291 0535, E-mail: angyflo2008@hotmail.com

concluded that the struvite is a slow release fertilizer, highly recommended for use in agriculture in general and in the olive in particular.

KEY WORDS

Struvite, superphosphate, phosphorus, granodiorite, marl.

Introduction

Phosphorus (P) and nitrogen are the essential nutrients for the proper development of plants, however the deficiencies of one of these nutrients limit agricultural productivity. The main source of phosphorus (P) in agricultural systems is superphosphate and its derivatives that come from open mines. Approximately, 90 % of the P extracted is destined to agriculture as fertilizer (Kataki *et al.*, 2016). Population growth and the growing demand for food has caused the intensification of agriculture over the last 50 years and therefore the increase in demand for P. According to the latest estimates, 70 % of the world production of P from natural reserve sources will be exhausted within 100 years, so this poses a risk to the sustainability of agri-food productivity and food security (Huijun *et al.*, 2016).

Actually, both governmental and non-governmental organizations and the scientific community have begun to establish adequate management strategies for P reserves aimed at the efficient and effective use of P, with an impact on the reduction of waste and losses generated during the P cycle, enhancing its recycling (Metson *et al.*, 2016).

Struvite or MAP (Magnesium Phosphate and ammonium hexahydrate- $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) is a compound obtained from various sources of organic waste recycling (urban, industrial and agricultural waste) (Metson *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016) and it contains a considerable amount of phosphorus (sewage from leather tanning 2.5-8 mg P total L^{-1} , effluent from the packaging of meat products 5.5-10 mg P total L^{-1} , wastewater from carmine coloring 3490 mg P total L^{-1} , municipal wastewater 21-273 mg P total L^{-1} , yeast industry 17.4 mg P total L^{-1} , human urine 240-460 mg P total L^{-1} and in general in the dairy industry represents a content of 9.3 g P total kg^{-1} , chicken farm 18 g P total kg^{-1} and of pigs 39 g P total kg^{-1}) (Kataki & Baruah, 2018). Struvite has low solubility (0.2 g L^{-1} en agua), contains 5.7

PALABRAS CLAVE

Estruvita, superfosfato, fósforo, granodiorita, marga.

Introducción

El fósforo (P) y el nitrógeno son los nutrientes esenciales para el adecuado desarrollo de las plantas, no obstante, las deficiencias de uno de estos nutrientes limitan la productividad agrícola. La principal fuente de fósforo (P) en los sistemas agrícolas es el superfosfato y sus derivados que proceden de minas abiertas. Aproximadamente, el 90 % del P que se extrae se destina a la agricultura como fertilizante (Kataki *et al.*, 2016). El crecimiento poblacional y la creciente demanda de alimentos han causado durante los últimos 50 años la intensificación de la agricultura y por ende el incremento en la demanda de P. Según las últimas estimaciones el 70 % de la producción mundial de P de fuentes de reserva naturales se agotarán dentro de 100 años, por lo que esto supone un riesgo en la sostenibilidad de la productividad agroalimentaria y en la seguridad alimentaria (Huijun *et al.*, 2016).

Recientemente tanto entidades gubernamentales como no gubernamentales y la comunidad científica han empezado a establecer estrategias adecuadas de gestión de las reservas de P encaminadas al uso eficiente y eficaz de P, incidiendo en la reducción de los residuos y pérdidas generados a lo largo del ciclo del P potenciando su reciclado (Metson *et al.*, 2016).

La estruvita o MAP (Fosfato de magnesio y amonio hexahidratado- $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) es un compuesto que se obtiene de diversas fuentes de reciclaje de residuos orgánicos (desechos urbanos, industriales y agrícolas) (Metson *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016) y que contiene una cantidad considerable de fósforo (aguas residuales del curtido de cuero 2.5-8 mg P total L^{-1} , efluente del envasado de productos cárnicos 5.5-10 mg P total L^{-1} , aguas residuales del colorante de carmín 3490 mg P total L^{-1} , agua residual municipal 21-273 mg P total L^{-1} , industria de la levadura 17.4 mg P total L^{-1} , orina humana 240-460 mg P total L^{-1} y en general en la industria láctea representa un contenido de 9.3 g P total kg^{-1} , granja de pollos 18 g P total kg^{-1} y de cerdos 39 g P total kg^{-1}) (Kataki & Baruah, 2018). La estruvita tiene baja solubilidad (0.2 g L^{-1} en agua),

% of N and 12.6 % of P, and it can be found naturally in geochemical and biological systems. At an industrial level, it is found in industrial and urban wastewater treatment plants, as well as in organic waste of various origin (Barak & Stafford, 2006).

Although the recovery and application of struvite and other phosphates with fertilizing potential is now a reality (Johnston & Richards, 2003; González-Poncer & García-López, 2007; Massey *et al.*, 2007; Plaza *et al.*, 2007; Pastor *et al.*, 2008; Cabeza *et al.*, 2011), its real value as a fertilizer in specific crops is not yet known in depth, as is the case of the olive grove, and especially in soils of different properties.

The objective of this work was to determine the solubility and quantify the availability of P for struvite and superphosphate in soils with proven mineralogy; siliceous soil on granodiorite and carbonated soil on marl.

Material y Methods

Samples were taken from the topsoil (first 30 cm) of the two types of soil (on marl at basic pH and on granite at acidic pH) in commercial olive trees in the province of Jaén (37° 49' 58.25" N y 3° 46' 06.05" W) and Córdoba (38° 09' 01.10" N y 4° 54' 17" W). The soil samples were sifted (<2mm) and the main properties are presented in Table 1.

contiene 5.7 % de N y 12.6 % de P, y se puede encontrar de forma natural en sistemas geoquímicos y biológicos. A nivel industrial se encuentra en las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales y urbanos, así como, en residuos orgánicos de diverso origen (Barak & Stafford, 2006).

Si bien la recuperación y aplicación de estruvita y otros fosfatos con potencial fertilizante es ya una realidad (Johnston & Richards, 2003; González-Poncer & García-López, 2007; Massey *et al.*, 2007; Plaza *et al.*, 2007; Pastor *et al.*, 2008; Cabeza *et al.*, 2011), no se conoce aún en profundidad su valor real como fertilizante en cultivos concretos, como es el caso del olivar, y en especial en suelos de diferentes propiedades.

El objetivo de este trabajo fue determinar la solubilidad y cuantificar la disponibilidad del P de la estruvita y del superfosfato en suelos con mineralogía contrastada; suelo silíceo sobre granodiorita y suelo carbonatado sobre margas.

Material y Métodos

Se tomaron muestras de la capa arable (primeros 30 cm) de los dos tipos de suelo (sobre margas a pH básico y sobre granito a pH ácido) en olivares comerciales de la provincia de Jaén (37° 49' 58.25" N y 3° 46' 06.05" O) y Córdoba (38° 09' 01.10" N y 4° 54' 17" O). Las muestras de

Table 1.
Properties of siliceo soil on granodiorite and carbonate soil on marl.

Tabla 1.
Propiedades del suelo silíceo sobre granodiorita y del suelo carbonatado sobre marga.

| Sample | Classification of texture | | | Classification | Physical Properties | | | | | Permeability (mm/h) | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|---------------------------|----------|----------|----------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------------|----------|---------------------|----------|------|------------------|-------------------|--------|--------|------|----------|-----------|------|-------|------|---|
| | Sandy (%) | Silt (%) | Clay (%) | | USDA | D.A. (g/cc) | F.C. (%) | W.P. (%) | A.W. (%) | | W.S. (%) | | | | | | | | | | | | |
| Granite | 83 | 23 | 13 | Fr-Sandy | 1.55 | 18.4 | 9.0 | 9.4 | 41.6 | 31.6 | | | | | | | | | | | | | |
| Marl | 28 | 48 | 23 | Franco | 1.43 | 31.2 | 15.3 | 15.9 | 46.2 | 9.3 | | | | | | | | | | | | | |
| Chemical Properties | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| N % | Base of change (mg/Kg) | | | | | C.E.C. ² | IA ² | % Saturation | | | | pH | | E.C. ³ | O.M. % | Caliza | | | | | | | |
| | P ¹ | K | Ca | Mg | Na | | | K | Mg | Ca | Na | Base | H ₂ O | | | KCl | C/N | active % | (Ca+Mg)/K | Ca/K | Ca/Mg | Mg/K | |
| Granite | 0.05 | 7 | 43 | 548 | 109 | 36 | 10 | 6 | 1 | 9 | 27 | 2 | 39 | 6.74 | 6.05 | 0.184 | 1.35 | 17.2 | <1 | 33 | 25 | 3 | 8 |
| Marl | 0.08 | 31 | 348 | 2744 | 156 | 64 | 19 | 3 | 5 | 7 | 72 | 1 | 85 | 8.14 | 7.44 | 0.219 | 2.05 | 14.7 | 75 | 17 | 15 | 11 | 1 |

1: Olsen Phosphorus; 2: Units meq/100g; 3: Relation 1:5 to 25°C (mS/cm); DA: Density aparent; C.C. Field Capacity; W.P.: Wilting Point; A.W.: Available Water; W.S.: Water Saturation; IA: Interchange Acid in meq/100g; C.E.C.: Cation Exchange Capacity; E.C.: Electrical Conductivity; O.M.: Organic Matter; C/N: Relationship between Carbon Nitrogen

For the solubility and adsorption tests, the method of Daly *et al.* (2015). Concentration solutions were prepared 0, 3, 6, 10, 17 and 31 $\mu\text{g P mL}^{-1}$ in the form of struvite (Struvite Crystal Green® de Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc.) and of superphosphate (SS) (FERTYSEM Agro Special SL) which were placed in 50 mL falcon tubes. In the adsorption tests, 3 g of soil were added (siliceous soils on granite and/or carbonated soils on marl). The solutions were stirred at a rate of 42 U min^{-1} during 72 h at room temperature. Finally, the centrifugation (4000 rpm) was carried out for 5 min for the solubility tests and 10 min for the adsorption tests. The characteristics of struvite and SS are detailed in Table 2. The concentration of phosphate was determined in the supernatant, in which the colorimetric method with ascorbic acid was used (Murphy & Riley, 1962). Once the phosphate concentration was determined and on the pellet, the sequential fractionation of P was carried out (Hedley *et al.*, 1982) in those samples that received a concentration of 10 $\mu\text{g P mL}^{-1}$ of struvite and SS. The procedure consisted in determining the P-membrane using anion exchange membranes (5x2.5 cm^2 type 204-U-386 Ionics Inc., Watertown, MA, USA; loaded with LiCl 0.5 M). The solutions with the charged membranes were shaken to 42 U min^{-1} during 24 h, subsequently, the membranes were washed with distilled water and transferred to falcon tubes with 30 mL of 0.5 M HCl, which were shaken for 16 h. The phosphate content was determined on the resulting solution. Thirty mL of 0.5 M NaHCO_3 was added to the soil pellets contained in the falcon tubes and the mixture was stirred for 16 h. After that time, the phosphate was centrifuged and analyzed in the supernatant. This form of phosphorus is known as P Olsen. The most labile fraction of organic P was estimated by difference between the total P extracted with NaHCO_3 and the P Olsen. Later, 30 mL of 0.5 M NaOH were added to the resulting pellet after extraction with NaHCO_3 and the procedure was as in the case of NaHCO_3 . The phosphorus analyzed in the NaOH extract is considered the inorganic P associated with Fe and Al and the organic phosphorus linked to Fe and Al secondary minerals was obtained by difference between the total P of this extract and the inorganic P linked to Fe and Al. Finally, 30 mL of 1 M HCl was added to the pellet obtained after extraction of NaOH and it was stirred for 16 h to determine the inorganic P associated with carbonate-bound Ca. The organic P linked to these minerals was determined by the difference between the total P and the Pi-HCl. The supernatants resulting from the fractionation are neutralized with a pHmeter GLP 21/CRISON for the determination of P.

suelo se tamizaron (<2mm) y las principales propiedades se presentan en la Tabla 1.

Para los ensayos de solubilidad y adsorción se siguió el método de Daly *et al.* (2015). Se prepararon soluciones de concentraciones 0, 3, 6, 10, 17 y 31 $\mu\text{g P mL}^{-1}$ en forma de estruvita (Struvite Crystal Green® de Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc.) y de superfosfato (SS) (FERTYSEM Agro Special SL) que se dispusieron en tubos falcón de 50 mL. En los ensayos de adsorción se agregaron 3 g de suelo (suelos silíceos sobre granito y/o suelos carbonatados sobre marga). Las disoluciones se agitaron a una velocidad de 42 U min^{-1} durante 72 h a temperatura ambiente. Finalmente, se procedió a la centrifugación (4000 rpm) durante 5 min para los ensayos de solubilidad y 10 min para pruebas de adsorción. Las características de la estruvita y del SS se detallan en la Tabla 2. Se determinó la concentración de fosfato al sobrenadante, en la que se empleó el método colorimétrico con ácido ascórbico (Murphy & Riley, 1962). Una vez determinada la concentración de fosfato y sobre el pellet se procedió a realizar el fraccionamiento secuencial de P (Hedley *et al.*, 1982) en aquellas muestras que recibieron una concentración de 10 $\mu\text{g P mL}^{-1}$ de estruvita y SS. El procedimiento consistió en determinar el P-membrana empleando membranas de intercambio aniónico (5x2.5 cm^2 tipo 204-U-386 Ionics Inc., Watertown, MA, USA; cargadas con LiCl 0.5 M). Las soluciones con las membranas cargadas se agitaron a 42 U min^{-1} durante 24 h, posteriormente las membranas se lavaron con agua destilada y se traspasan a tubos falcón con 30 mL de HCl 0.5 M que se agitaron durante 16 h. El contenido de fosfato se determinó sobre la solución resultante. A los pellets de suelo contenido en los tubos falcón se le añadió 30 mL de NaHCO_3 0.5 M y se agitó durante 16 h. Transcurrido ese tiempo se centrifugó y se analizó el fosfato en el sobrenadante. Esta forma de fósforo es conocida como el P Olsen. La fracción más lábil del P orgánico se estimó por diferencia entre el P total extraído con NaHCO_3 y el P Olsen. Seguidamente, al pellet resultante tras la extracción con NaHCO_3 se añadieron 30 mL de NaOH 0.5 M y se procedió como en el caso del NaHCO_3 . El fósforo analizado en el extracto de NaOH se considera el P inorgánico asociado a Fe y Al y el fósforo orgánico ligado a minerales secundarios de Fe y Al se obtuvo por diferencia entre el P total de este extracto y el P inorgánico ligado a Fe y Al. Finalmente, al pellet obtenido tras la extracción de NaOH se le añadieron 30 mL de HCl 1 M y se agitó durante 16 h para determinar el P inorgánico asociado al Ca ligado al carbonato. El P orgánico ligado a estos minerales se determinó por diferencia entre el P total y el Pi-HCl. Los sobrenadantes resultantes del fraccionamiento se neutralizan con un pHmetro GLP 21/CRISON para la determinación de P.

The total P was determined by taking 10 mL of the solutions from each of the fractionation treatments of P, which were added in digester tubes in which 5 mL of the mixture of $\text{HClO}_4:\text{HNO}_3$; 3:5 v/v were added. Digestion was done in the digester SELECTA/BLOC DIGEST $\mu 40$ in two phases; 130 °C during 90 min and 204 °C during 75 min. After digestion, 30 mL of distilled water were added to the digester tubes and the phosphate concentration was determined by the AOAC method (1997), phosphorous section.

El P total se determinó tomando 10 mL de las disoluciones procedentes de cada uno de los tratamientos del fraccionamiento de P, las cuales se añadieron en tubos digestores en los que se les agregó 5 mL de la mezcla de $\text{HClO}_4:\text{HNO}_3$; 3:5 v/v. La digestión se realizó en el digestor SELECTA/BLOC DIGEST $\mu 40$ en dos fases; 130 °C durante 90 min y 204 °C durante 75 min. Tras la digestión, se adicionó a los tubos del digestor 30 mL de agua destilada y se determinó la concentración de fosfato mediante el método de AOAC (1997), apartado fósforo.

Table 2.
Main properties of the struvite and superphosphate (SS).

Tabla 2.
Principales propiedades de la estruvita y superfosfato (SS).

| Struvite/Nutrient | Content (%) | SS/Nutrient | Content (%) |
|--|-------------|---|-------------|
| N ammoniacal | 5 | P_2O_5 neutral ammonium citrate-soluble | 18 |
| P_2O_5 total/ P_2O_5 available | 28 | P_2O_5 soluble in water | 12 |
| Mg | 10 | SO_3 | 28 |

For this study, the applied terminology of fractionation of P was used based on the literature of experiments performed with the Hedley method and summarized in Table 3.

Para este estudio se empleó la terminología aplicada de fraccionamiento de P basadas en la literatura de experimentos realizados con el método de Hedley y que se resume en la Tabla 3.

Table 3.
Main fractions of P in the sequential P fractionation procedure used in this study.

Tabla 3.
Principales fracciones de P en el procedimiento de fraccionamiento secuencial de P usada en este estudio.

| Classification | Hedley Fractionation method | Description |
|--------------------------|------------------------------------|---|
| Resin Pi | Resin | Labile Pi (mg P kg ⁻¹). |
| Bicarbonate Pi (Olsen P) | NaHCO_3 0.5 M | Labile Pi (mg P kg ⁻¹). |
| Hydroxide Pi | NaOH 0.5 M | Secondary mineral Pi adsorbed to surfaces of Al and Fe oxides (mg P kg ⁻¹). |
| Apatite P or P-Ca | HCl 1 M | Apatite P or P-Ca (mg P kg ⁻¹). |
| Residue P | $\text{HClO}_4:\text{HNO}_3$ (3:5) | Occluded P (mg P kg ⁻¹). |
| Bicarbonate Po | NaHCO_3 0.5 M | Labile Po, easily mineralized (mg P kg ⁻¹). |
| Hydroxide Po | NaOH 0.5 M | Stable Po, involved with long term transformation of P in soils (mg P kg ⁻¹). |

The results were statistically treated using a descriptive statistical analysis and the normality and homocedasticity test of all the measured variables, using numerical transformations. The one- and two-way analysis of variance (ANOVA) and Fisher's a posteriori test were also used to check the differences among the means of the variables of the different treatments (type of soil, type of fertilizer and P concentrations added). In all the statistical analyzes, the IBM SPSS Statistics 22 program was used.

Los resultados se trataron estadísticamente empleando un análisis estadístico descriptivo y el test de normalidad y homocedasticidad de todas las variables medidas, empleando transformaciones numéricas. También se empleó el análisis de la varianza (ANOVA) de una y dos vías y el test a posteriori de Fisher para comprobar las diferencias entre las medias de las variables de los distintos tratamientos (tipo de suelo, tipo de fertilizante y concentraciones de P añadido). En todos los análisis estadísticos se empleó el programa IBM SPSS Statistics 22.

Results y Discussion

Solubility of struvite phosphate and superphosphate

There were no significant differences in the solubility of P in water due to the two forms of phosphorus. However, it was observed that the phosphate concentration was higher with the SS (15 ppm) than with the struvite (10 ppm). As expected, there were significant differences ($p < 0.05$) in phosphate levels due to the dose especially for doses lower than 17 ppm (Figure 1). This shows a clear tendency of saturation that was more evident in struvite than for SS.

Resultados y Discusión

Solubilidad del fósforo de la estruvita y el superfosfato

No hubo diferencias significativas en la solubilidad de P en agua de las dos formas de fósforo. No obstante, se observó que la concentración de fosfato fue mayor con el SS (15 ppm) que con la estruvita (10 ppm). Como era de esperar, sí hubo diferencias significativas ($p < 0.05$) en los niveles de fosfato debidos a la dosis especialmente para las dosis inferiores a 17 ppm (Figura 1). Esto demuestra una clara tendencia de saturación que fue más evidente en la estruvita que para el SS.

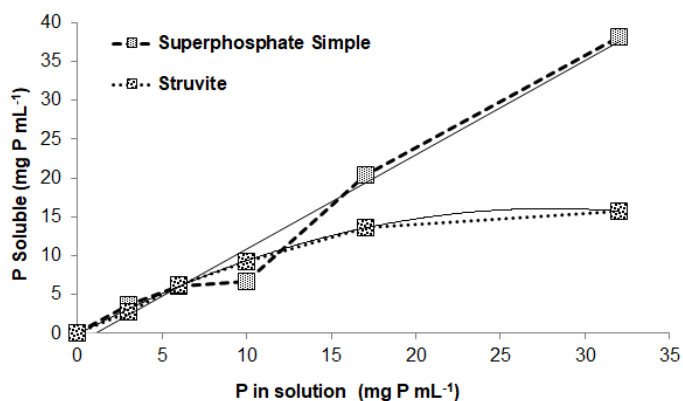


Figure 1. Solubility of the P-struvite and P-superphosphate at increasing P concentration.

Figura 1. Solubilidad del P-estruvita y el P-superfosfato en el incremento de la concentración de P.

Adsorption of P in soils with contrasted pH

Typification of adsorption isotherms. Figure 2 shows the adsorption isotherms obtained for the two soils and the two fertilizers used. In both types of soil, the adsorption of P was greater when it was added in the form of struvite than in the form of SS, especially at high concentrations (32 ppm), which contrasts with the greater solubility in water observed in the SS.

Significant differences have been found ($p < 0.01$) in the adsorption of P depending on the type of soil for the highest

Adsorción de P en suelos con pH contrastados

a) Tipificación de las isothermas de adsorción.

En la Figura 2 se muestran las isothermas de adsorción obtenidas para los dos suelos y los dos fertilizantes empleados. En ambos tipos de suelo, la adsorción de P fue mayor cuando el P se añadió en forma de estruvita que en forma de SS, especialmente a elevadas concentraciones (32 ppm), lo que contrasta con la mayor solubilidad en agua observada en el SS.

Se han encontrado diferencias significativas ($p < 0.01$) en la adsorción de P en función del tipo de suelo para la mayor

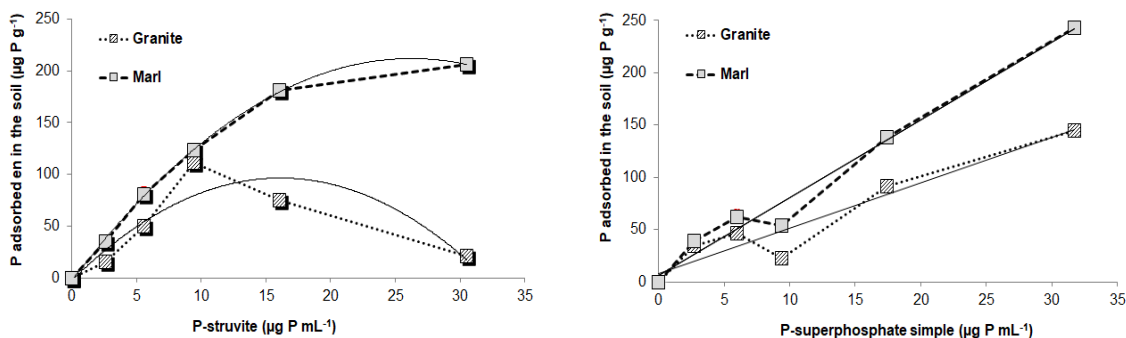


Figure 2. Adsorption isotherms of the P-struvite and P-superphosphate in calcareous (on marl; pH 8.1) and siliceous (on granite; pH 6.7) soils. The continuous lines show the best fitted models.

Figura 2. Isothermas de adsorción de el P-estruvita y P-superfosfato en suelos calcáreos (sobre marga; pH 8.1) y silíceos (sobre granito; pH 6.7). Las líneas continuas muestran modelos de ajuste a los datos.

concentration of P tested, being higher in soil rich in carbonates than in soil of siliceous nature. Likewise, the values of statistical significance associated to the variations of P adsorbed in equilibrium for the different doses of added P, indicate a saturation process similar to that found for water solubility, the saturation effect being more evident at higher concentrations (17 to 32 ppm). The effects due to the interaction type of soil x P type was not significant (two-way ANOVA). However, the interaction type of soil x dose of P had a significant effect ($p < 0.01$) (Table 4), which suggests the strong effect of fertilizer concentration on the adsorption of P.

concentración de P ensayada, siendo mayor en el suelo rico en carbonatos que en suelo de naturaleza sílicea. Así mismo, los valores de significación estadística asociados a las variaciones de P adsorbido en equilibrio para las distintas dosis de P añadido, indican un proceso de saturación similar al encontrado para la solubilidad en agua, siendo más evidente el efecto de saturación a concentraciones más altas (17 a 32 ppm). Los efectos debido a la interacción tipo de suelo x tipo de P no fue significativo (ANOVA de dos vías). Sin embargo, la interacción tipo de suelo x dosis de P tuvo un efecto significativo ($p < 0.01$) (Tabla 4), lo que sugiere el fuerte efecto de la concentración del fertilizante en la adsorción de P.

Table 4.
Two-way ANOVA analysis on the effects of type of fertilizer (F), soil type (S) and the concentration of added P (C), and the different interactions (FxS, FxC and SxC) on adsorbed P.

Tabla 4.
Análisis de la ANOVA de dos vías sobre el efecto tipo de fertilizante (F), tipo de suelo (S) y la concentración (C) de P añadido, y las diferentes interacciones (FxS, FxC y SxC) sobre el P adsorbido.

| P fraction | Fertilizer ^a struvite/SS | Soil ^a granodiorite/marl |
|--------------------------------|--|--|
| Resin Pi | 37/37 | 28/24 |
| Olsen P | 80/53 | 31/89*** |
| NaOH Pi | 17/9 | 7/13 |
| HCl Pi | 3/3 | 3/4* |
| NaHCO ₃ Po | 22/2 | 5/11 |
| NaOHPo (µg P g ⁻¹) | 81/66 | 87/52** |
| HCl Po (µg P g ⁻¹) | 3/6 | 0/7*** |

Significant: $p < 0.05$ *, $p < 0.01$ **, $p < 0.001$ ***

Significancia: $p < 0.05$ *, $p < 0.01$ **, $p < 0.001$ ***

Effects of fertilizer P and the type of soil in the different fractions of inorganic P

No significant differences were found in the concentration of the most labile form of phosphorus (phosphorus retained in anion exchange membranes) between carbonated soil (24 ppm) and acid (28 ppm) (Table 5). Neither the source of phosphorus (37 ppm in struvite and SS) nor the source interaction of P x type soil had significant effects on this fraction of P (Table 6).

However, the effects were significant on the Olsen P ($p < 0.001$). The carbonated soil (89 ppm) had a concentration of P Olsen significantly higher than the acid soil (31 ppm). However, as in the soluble fraction, no significant differences were found with respect to the type of fertilizer studied (80 ppm in struvite and 53 ppm in SS). In spite of not being significant, it is noteworthy that the assimilable P values were higher when struvite was added (Table 5). No interactions were detected in two-way ANOVA (Table 6).

A significant difference was detected in the inorganic P extracted with NaOH (P linked to secondary minerals of Fe and Al) due to the type of soil, although the average on marls (13 ppm) was almost double compared in on

Efectos del fertilizante P y el tipo de suelo en las distintas fracciones de P inorgánico

No se encontraron diferencias significativas en la concentración de la forma más lábil de fósforo (fósforo retenido en membranas de intercambio aniónico) entre el suelo carbonatado (24 ppm) y ácido (28 ppm) (Tabla 5). Ni la fuente de fósforo (37 ppm en estruvita y SS), así mismo no mostro efectos significativos en la interacción fuente de P por tipo suelo sobre esta fracción de P (Tabla 6).

Sin embargo, los efectos sí fueron significativos sobre el P Olsen ($p < 0.001$). El suelo carbonatado (89 ppm) presentó una concentración de P Olsen significativamente mayor que el suelo ácido (31 ppm). Sin embargo, al igual que en la fracción soluble, no se han encontrado diferencias significativas respecto al tipo de fertilizante estudiado (80 ppm en estruvita y 53 ppm en SS). A pesar de no ser significativas, es de destacar que los valores de P asimilables fueron mayores cuando se añadió estruvita (Tabla 5). No se detectaron interacciones en ANOVA de dos vías (Tabla 6).

No se detectó diferencia significativa en el P inorgánico extraído con NaOH (P ligado a minerales secundarios de Fe y Al) debidas al tipo de suelo, aunque el promedio

Table 5.
Mean P concentration (mg P g⁻¹) of the analysed P fractions for the two types of P fertilisers and soil.

Tabla 5.
Medias de la concentración de P (mg P g⁻¹) de las fracciones de P analizado para los dos tipos de P y suelo.

| P fraction | Fertilizer ^a | Soil ^a |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------|
| | struvite/SS | granodiorite/marl |
| Resin Pi | 37/37 | 28/24 |
| Olsen P | 80/53 | 31/89*** |
| NaOH Pi | 17/9 | 7/13 |
| HCl Pi | 3/3 | 3/4* |
| NaHCO ₃ Po | 22/2 | 5/11 |
| NaOHPo (µg P g ⁻¹) | 81/66 | 87/52** |
| HCl Po (µg P g ⁻¹) | 3/6 | 0/7*** |

^aSignificant of Student test for two groups: *<0.05, **<0.01, ***<0.001.
SS: *Superphosphate* simple

^aSignificancia del test de Student para dos grupos: *<0.05, **<0.01, ***<0.001.
SS: superfosfato simple.

Table 6.
Two-way ANOVA analysis on the effects of type of fertilizer (F) and soil type (S) and the interactions (FxS) on P fractions.

Tabla 6.
Análisis de la ANOVA de dos vías sobre el efecto de el tipo de fertilizante (F) y tipo de suelo (S) y las interacciones (FxS) sobre las fracciones d P.

| P fractions | Fertilizer-Soil | | |
|-----------------------|-----------------|--------|-----|
| | F | S | FxS |
| Resin Pi | 0 | 1 | 2 |
| Olsen P | 6* | 24** | 2 |
| NaOHPI | 2 | 0.5 | 0.4 |
| HCl Pi | 0.3 | 3 | 4 |
| NaHCO ₃ Po | 2 | 0.4 | 0.1 |
| NaOHPo | 1 | 5 | 2 |
| HCl Po | 8* | 146*** | 8* |

Significant: $p < 0.05$ *, $p < 0.01$ **, $p < 0.001$ ***
F: Fertilizer (struvite and *Superphosphate* simple); S: Soil of pH 6.74 and 8.14.

Significancia: $p < 0.05$ *, $p < 0.01$ **, $p < 0.001$ ***
F: Fertilizante (estruvita y superfosfato simple); S: Suelo de pH 6.74 y 8.14.

granite (7 ppm) (Table 5). Although P-chemisorbed values by labile bonds (complexes of Fe and Al monodentates) was lower than comparable P, there is some property of the soil that affects this fraction. Likewise, no significant difference was detected in this form of P due to the source of soluble phosphorus (17 for struvite and 9 ppm in SS), nor due to the interaction type of soil x source of P. This fraction was, in general, higher in soils of pH 8.14 when struvite was added (Table 6).

In the case of inorganic P extracted with HCl (inorganic P associated with carbonates) significant differences were found ($p < 0.05$) due to the soil, being on marls where the slightly higher concentrations were found (4 ppm). In principle, this difference, although significant, is very small for what could be expected depending on the pH of the soils, which a priori would suggest that this fraction is much higher in the case of carbonated soil (pH 8.14), (Table 5). The concentrations found according to the type of soluble fertilizer (3 ppm on average for both soils) or in the interactions were not significant (Table 6).

Effects of the fertilizer of P and the type of soil in the different fractions of organic P

The amount of organic phosphorus in the most labile P fraction was very low, which is reasonable considering the low organic matter content of both soil types. There were no significant effects due to the type of soil and the type of fertilizer (Table 5).

The stable labile organic fraction (that extracted with NaOH) of P was higher than inorganic (average value of 70 ppm versus 60 ppm). There were significant differences ($p < 0.01$) due to soil type (87 and 52 ppm in marl and soil on granite mother rock, respectively). On the other hand, no significant effect was found due to the type of fertilizer used, although the values tended to be higher when struvite was added (81 vs. 66 ppm, in the case of SS). The interaction in two-way ANOVA was also not significant (Table, 5 and 6).

Finally the concentration of organic P extracted with HCl was very low and undetectable in those samples with soil on granite. The values were higher in the soil on marl, although the value obtained (7 ppm on average) was low taking into account the basic pH of this soil and the percentage of active limestone (13 %) (Table 6). Like the previous fraction,

sobre margas (13 ppm) fue casi del doble comparado en sobre granito (7 ppm), (Tabla 5). Aunque los valores de P quimioadsorbidos mediante enlaces lábiles (complejos de Fe y Al monodentados) fue menor que el P asimilable, existe alguna propiedad del suelo que afecta a esta fracción. Así mismo, no se detectó diferencia significativa en esta forma de P debidas a la fuente de fósforo soluble (17 para estruvita y 9 ppm en SS), ni debida a la interacción tipo de suelo por fuente de P. Esta fracción fue, en general, mayor en suelos de pH 8.14 cuándo se añadió estruvita (Tabla 6).

En el caso del P inorgánico extraído con HCl (P inorgánico asociado a carbonatos) se encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) debidas al suelo, siendo sobre margas dónde se encontraron las concentraciones ligeramente mayores (4 ppm). En principio, esta diferencia, aun siendo significativa, es muy pequeña para lo que podría esperarse en función del pH de los suelos, que a priori haría pensar que esta fracción es mucho mayor en el caso del suelo carbonatado (pH 8.14), (Tabla 5). Las concentraciones encontradas en función del tipo de fertilizante soluble (3 ppm en promedio para ambos suelos) o en las interacciones no fueron significativas (Tabla 6).

Efectos del fertilizante de P y el tipo de suelo en las distintas fracciones de P orgánico

La cantidad de fósforo orgánico en la fracción de P más lábil fue muy baja, lo que es razonable teniendo en cuenta el escaso contenido en materia orgánica de ambos tipos de suelos. No hubo efectos significativos debidos al tipo de suelo y al tipo de fertilizante (Tabla 5).

La fracción orgánica lábil estable (aquella extraída con NaOH) de P fue superior a la inorgánica (valor medio de 70 ppm frente a 60 ppm). Hubo diferencias significativas ($p < 0.01$) debidas al tipo de suelo (87 y 52 ppm en margas y suelo sobre roca madre granítica, respectivamente). Por otra parte, no se encontró ningún efecto significativo debido al tipo de fertilizante empleado, aunque los valores tendieron a ser más elevados cuando se añadió estruvita (81 vs. 66 ppm, en el caso del SS). La interacción en ANOVA de dos vías tampoco fue significativa (Tabla, 5 y 6).

Finalmente, la concentración de P orgánico extraído con HCl fue muy baja e indetectable en aquellas muestras con suelo sobre granito. Los valores fueron más altos en el suelo sobre margas, aunque el valor obtenido (7 ppm en promedio) fue bajo teniendo en cuenta el pH básico de

there were no significant effects due to the fertilizer type, although the values were slightly higher when SS was added (6 vs. 3 ppm in SS and struvite, respectively).

Discussion

Solubility and adsorption of struvite phosphorus

The P of the struvite presented a relative low solubility in water under room temperature conditions (0.01 g mL^{-1}). This value does not resemble with what was reported by Le Corre *et al.* (2009), because it is practically half the value of 0.018 g mL^{-1} . This low solubility gives it the characteristic of slow release of phosphorus, very suitable a priori for agriculture (Lee *et al.*, 2009; Plaza *et al.*, 2007). Low solubility is an important requirement in the new generations of agrochemicals (slow release fertilizers), because thus the possible losses of P by leaching are reduced and, therefore, less is the possible environmental impact produced by the processes of eutrophication (Jha *et al.*, 2017) and greater the advantage on the part of the plant (Cadahía *et al.*, 2005), which can be translated into a higher efficiency of use of P. Also, in this study it has been found that the solubility factor lies on the concentration used and that it was independent of the type of fertilizer.

The soils on marl showed a great capacity of adsorption of P (maximum of 250 and $200 \mu\text{g P g}^{-1}$ for SS and struvite, respectively), whereas the retention of P was relatively low in that soil on granitic mother rock (maximum of P $140 \mu\text{g P g}^{-1}$ and $99 \mu\text{g P g}^{-1}$ for SS and struvite, with evident effects of desorption in equilibrium at concentrations higher than $10 \mu\text{g P mL}^{-1}$ in the latter). The pH of the soil on granodiorite is comparable with that reported in the literature -from slightly acidic to neutral- (Massey *et al.*, 2009; Plaza *et al.*, 2007) which shows the efficiency of the assimilation of P in plants of *Triticum aestivum* L. from struvite and SS. Although in these trials they obtained a greater assimilability for struvite than for SS, which could be correlated in some way with the adsorption capacity of the soil, the soils that were used were fine textured (loam clay and clay), so that the results can not be directly comparable with those tested in this study, of similar pH, but with a thicker texture (sandy loam). This could indicate the importance of soil surface properties in the adsorption of P, capable of modulating the pH as a bioavailability factor of P.

este suelo y el porcentaje de caliza activa (13 %) (Tabla 6). Al igual que la fracción anterior, tampoco existió efectos significativos debidos al tipo fertilizante, aunque los valores fueron ligeramente mayores cuando se añadió SS (6 vs. 3 ppm en SS y estruvita, respectivamente).

Discusión

Solubilidad y adsorción del fósforo de la estruvita

El P de la estruvita presentó una relativa baja solubilidad en agua en condiciones de temperatura ambiente (0.01 g mL^{-1}). Este valor no se asemeja a lo reportado por Le Corre *et al.* (2009), debido a que es prácticamente la mitad al valor de 0.018 g mL^{-1} . Esta baja solubilidad le confieren la característica de liberación lenta de fósforo, muy adecuada a priori para la agricultura (Lee *et al.*, 2009; Plaza *et al.*, 2007). La baja solubilidad es un requisito importante en las nuevas generaciones de agroquímicos (fertilizantes de liberación lenta), porque así las posibles pérdidas de P por lixiviación se reducen y, por tanto, menor es el posible impacto ambiental producido por los procesos de eutrofización (Jha *et al.*, 2017) y mayor el aprovechamiento por parte de la planta (Cadahía *et al.*, 2005), que se puede traducir en una mayor eficiencia de uso de P. Por otra parte, en este estudio se ha comprobado que el factor solubilidad reside en la concentración empleada y que fue independientemente del tipo de fertilizante.

Los suelos sobre margas mostraron una gran capacidad de adsorción de P (máximos de 250 y $200 \mu\text{g P g}^{-1}$ para SS y estruvita, respectivamente), mientras que la retención de P fue relativamente baja en aquel suelo sobre roca madre granítica (máximo de P de $140 \mu\text{g P g}^{-1}$ y $99 \mu\text{g P g}^{-1}$ para SS y estruvita, con efectos evidentes de desorción en equilibrio a concentraciones mayores a $10 \mu\text{g P mL}^{-1}$ en este última). El pH del suelo sobre granodiorita es comparable con lo reportado en la literatura -de ligeramente ácidos a neutros- (Massey *et al.*, 2009; Plaza *et al.*, 2007) que muestra la eficiencia de la asimilación de P en plantas de *Triticum aestivum* L. a partir de estruvita y SS. Si bien en estos ensayos obtuvieron una mayor asimilabilidad para la estruvita que para el SS, lo que podría correlacionarse en cierta forma con la capacidad de adsorción del suelo, los suelos que se emplearon fueron de textura fina (franco arcillosos y arcillosos), por lo que los resultados no pueden ser directamente comparables con los ensayados en este estudio, de similar pH, pero de textura más gruesa (franco arenosa). Esto podría indicar la importancia de las propiedades de superficie del suelo en la adsorción de P, capaces de modular el pH como factor de biodisponibilidad del P.

The positive effect of carbonated soil on adsorption could be explained, therefore, by its greater surface area, as well as the higher calcium saturation of this soil, capable of reversibly binding the solubilized phosphate to the calcium exchange bridging complex (labile fraction). It should be noted that, although there are comparative studies of the effectiveness of struvite as a fertilizer, these studies do not take into account soils of basic pHs, such as those soils on marl. Taking into account that more than 50 % of olive groves in the province of Jaén are located on marls materials (Aguilar *et al.*, 1987), this can understand the relevance of this study. These results will set new research guidelines for basic soils with pH values higher than 7, since there are few studies on this and most are oriented to studies of struvite solubility in soils with pH below 3 and above 4, or the studies focus on the production of biomass in soil cultures with a pH of around 8 (Johnston & Richards, 2003; Massey *et al.*, 2009; Plaza *et al.*, 2007; Vogel *et al.*, 2015; Antoniadis *et al.*, 2016; Frédéric, 2016; Ehmann *et al.*, 2017).

In general, except in the case of struvite in granodiorites, the adsorption isotherms were conveniently adjusted to the Langmuir logarithmic model. Several studies (Holford *et al.*, 1974; Holford & Mattingly, 1975; Indiat *et al.*, 1999; Hooda *et al.*, 1999; Daly *et al.*, 2015) have demonstrated the suitability of the Langmuir model to describe the adsorption of phosphate by the soil. This model, as opposed to others (linear, Freundlich, etc.), has the advantage of allowing the calculation of soil P buffering capacity (PBC), which is the capacity of a soil to moderate changes in soluble P when adding or extract P from it (Moody, 2007). In general, higher PBC implies higher adsorption of P and higher annual fertilization demands to verify a significant response of the crop, but also that the soil compensates for a longer time the same extraction rate, or higher extraction rates in equivalent intervals of time (McGechan, 2002). Although from a qualitative point of view - because in this work the PBC has not been estimated numerically - the greater adsorption in marl at high concentrations of fertilizer would imply a higher PBC and, consequently, greater amounts of struvite or superphosphate would have to be added to these soils at the beginning of the crop, these soils would retain more P. The complex shape of the struvite isotherm in granodiorite soil did not fit any of the models described. The negative inflection

El efecto positivo del suelo carbonatado en la adsorción podría explicarse, por tanto, por su mayor superficie específica, así como la mayor saturación de calcio de este suelo, capaz de ligar de forma reversible al complejo de cambio mediante puentes de calcio el fosfato solubilizado (fracción lábil). Hay que destacar que, aunque existen estudios comparativos de la eficacia de la estruvita como fertilizante, estos estudios no tienen en cuenta suelos de pHs básicos, como aquellos suelos sobre margas. Teniendo en cuenta que más del 50 % de los olivares de la provincia de Jaén se sitúan sobre materiales margosos (Aguilar *et al.*, 1987), se puede comprender la relevancia de este estudio. Estos resultados marcarán nuevas pautas de investigación para los suelos básicos de valores de pH superiores a 7, ya que existen pocos estudios al respecto y la mayoría están orientados a estudios de solubilidad de la estruvita en los suelos de pH por debajo de 3 y por arriba de 4, o bien los estudios se enfocan en la producción de biomasa en cultivos de suelos con pH de alrededor de 8 (Johnston & Richards, 2003; Massey *et al.*, 2009; Plaza *et al.*, 2007; Vogel *et al.*, 2015; Antoniadis *et al.*, 2016; Frédéric, 2016; Ehmann *et al.*, 2017).

En general, salvo en el caso de la estruvita en granodioritas, las isothermas de adsorción se ajustaron convenientemente al modelo logarítmico de Langmuir. Numerosos estudios (Holford *et al.*, 1974; Holford & Mattingly, 1975; Indiat *et al.*, 1999; Hooda *et al.*, 1999; Daly *et al.*, 2015) han demostrado la idoneidad del modelo de Langmuir para describir la adsorción de fosfato por el suelo. Este modelo, frente a otros (lineal, Freundlich, etc.) presenta la ventaja de permitir el cálculo de la capacidad de tamponamiento de P del suelo (PBC), que es la capacidad de un suelo para moderar los cambios de P soluble al añadir o extraer P del mismo (Moody, 2007). Por lo general, mayor PBC implica mayor adsorción de P y mayores demandas de fertilización anual para verificar respuesta significativa del cultivo, pero también que el suelo compensa durante mayor tiempo una misma tasa de extracción, o mayores tasas de extracción en intervalos equivalentes de tiempo (McGechan, 2002). Aunque desde un punto de vista cualitativo (porque en este trabajo no se ha estimado numéricamente la PBC) la mayor adsorción en marga a altas concentraciones de fertilizante implicaría una mayor PBC y, consecuentemente, habría que añadir mayores cantidades de estruvita o superfosfato a estos suelos al inicio del cultivo, estos suelos retendrían mayor cantidad de P. La compleja forma de la isoterma de la estruvita en el suelo de granodiorita no se ajustó a ninguno de los modelos descritos. El punto de inflexión negativo detectado a 10 ppm, que implica una desorción a concentraciones mayores,

point detected at 10 ppm, which implies desorption at higher concentrations, can be interpreted in practical terms as a point of premature saturation (McGechan, 2002). The consequence is that this combination of soil and fertilizer has the lowest possible adsorption potential of all the samples tested. Therefore, the physicochemical conditions of the soil, whether pH or surface properties, are critical for the adsorption of struvite. The adsorption of SS, also, seems relatively independent of such conditions, although it is slightly lower in acidic soil.

Sequential fractionation of phosphorus

The fractionation of P into its labile and non-labile forms represented differences in its availability, conditioned mainly by the texture and mineralogical properties of the soil. The differences are very marked in the fraction P Olsen and the sodium hydroxide in its inorganic and organic phases, although in general this study showed a greater increase of P of the struvite than with the SS in all the fractions. The greater availability of P Olsen in marl, especially for struvite, is due to its clay texture and its smectite mineralogy, which endows it with greater colloidal properties: total change capacity, clay change capacity and specific surface. These parameters indicated the great capacity that carbonated soils may have in the olive groves for the use of P from struvite, given that the largest fraction of P is in the inorganic form assimilable by the plant.

Regarding this, the studies indicate that similar values of P Olsen (80 ppm) to those found in this study represent an 85 % efficiency in the crops (Roberts & Edward, 2015). The high availability, as well as the high PBC, that can be derived from the study of isotherms help explain why the P is not a critical element in the productivity of most of the olive groves of the province of Jaén (Barranco et al., 2008), located on carbonated materials. Given the low organic matter content of the soils studied, the organic fractions probably represent less than 50 % of the theoretical total available for the plants. Once again, the role played by the colloidal properties of the soil as fundamental parameters for evaluating fertility in terms of available P olives is noteworthy. The quantification of the P fractionation of the struvite in the two types of soils studied shows how viable it is in agriculture for olive production and its good use would maintain the agricultural sustainability of the Jaén olive industry.

puede interpretarse en términos prácticos como un punto de saturación prematuro (McGechan, 2002). La consecuencia es que esta combinación de suelo y fertilizante presenta el menor potencial posible de adsorción de todas las muestras ensayadas. Por tanto, las condiciones fisicoquímicas del suelo, sea el pH o las propiedades de superficie, son críticas para la adsorción de estruvita. La adsorción de SS, por el contrario, parece relativamente independiente de tales condiciones, aunque es ligeramente menor en el suelo ácido.

Fraccionamiento secuencial de fósforo

El fraccionamiento de P en sus formas lábil y no lábil representó diferencias en su disponibilidad, condicionadas fundamentalmente por la textura y propiedades mineralógicas del suelo. Las diferencias están muy marcadas en la fracción P Olsen y la de hidróxido de sodio en sus fases inorgánicas e orgánicas, aunque en general este estudio demostró un mayor incremento de P de la estruvita que con el SS en todas las fracciones. La mayor disponibilidad de P Olsen en marga, especialmente para la estruvita, se debe a su textura arcillosa y su mineralogía esmectítica, que la dota de mayores propiedades coloidales: capacidad de cambio total, capacidad de cambio de arcillas y superficie específica. Estos parámetros indicaron la gran capacidad que pueden llegar a tener los suelos carbonatados en los olivares para el aprovechamiento del P procedente de la estruvita, dado que la mayor fracción de P está en la forma inorgánica asimilable por la planta.

Respecto a esto, los estudios indican que valores similares de P Olsen (80 ppm) a los encontrados en este estudio representan un 85 % de eficiencia en los cultivos (Roberts & Edward, 2015). La gran disponibilidad, así como la elevada PBC, que puede derivarse del estudio de isotermas ayudan a explicar por qué el P no es un elemento crítico en la productividad de la mayor parte de los olivares de la provincia de Jaén (Barranco et al., 2008), localizados sobre materiales carbonatados. Dado el escaso contenido de materia orgánica de los suelos estudiados, las fracciones orgánicas probablemente representen menos del 50 % del total teórico disponible para las plantas. Nuevamente, es de resaltar el papel que juegan las propiedades coloidales del suelo como parámetros fundamentales para evaluar la fertilidad en términos de P disponible del olivar. La cuantificación del fraccionamiento de P de la estruvita en los dos tipos de suelos estudiados muestra cuán viable es su uso en la agricultura para la producción de olivo y su buen empleo supondría mantener la sostenibilidad agrícola de la industria olivarera de Jaén.

Conclusion

The fractionation of phosphorus in its labile and non-labile form, represented differences in its availability, conditioned mainly by the texture and soil mineral properties.

The phosphorus content of struvite, in the two types of soil studied, demonstrates the viability of this material for use in agriculture.

Conclusiones

El fraccionamiento de fósforo, en su forma lábil y no lábil, representó diferencias en su disponibilidad, condicionadas fundamentalmente por la textura y propiedades mineralógicas del suelo.

El contenido de fósforo de la estruvita, en los dos tipos de suelos estudiados, demuestra la viabilidad de este material para su uso en la agricultura.

References

- Aguilar, J. (1987). Mapa de suelos de la provincia de Jaén. Universidad de Granada, Departamento de Edafología y Química Agrícola.
- Antoniadis, V., Koliniati, R., Efstratiou, E., Golia, E. and Petropoulos, S. (2016). Effect of soils with varying degree of wathering and pH values on phosphorus sorption. *Catena* 139: 214-219. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.01.008>.
- Barak, P. & Stafford, A. (2006). Struvite: a recovered and recycled phosphorus fertilizer. Proc. of the 2006 Wisconsin Fertilizer, Agrilime & Pest Management Conference 45: 199-204. https://sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/BARAK%20and%20STAFFORD%202006%20Struvite%20A%20recovered%20and%20recycled%20Phosphorus%20Fertilizer.pdf
- Barranco, D., Fernández-Escobar, R. and Rallo, L. (2008). El cultivo del olivo 6ª edición. Mundi-Prensa, Madrid, España, 649 pp.
- Cabeza, R., Steingrobe, B., Römer, W. and Claassen, N. (2011). Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 91: 173-184. <https://doi.org/10.1007/s10705-011-9454-0>
- Cadahía, C. (2005). Fertiirrigación, cultivos hortícolas, frutales y ornamentales. Mundi-Prensa, Madrid, 681 pp.
- Daly, K., Styles, D., Lalor, S. and Wall, D. (2015). Phosphorus sorption, supply potential and availability in soils with contrasting parent material and soil chemical properties. *European Journal of Soil Science* 792-801. <https://doi.org/10.1111/ejss.12260>
- Ehmann, A., Bach, I., Laopeamthong, S., Bilbao, J. and Lewandowski, I. (2017). Can phosphate salts recovered from manure replace conventional phosphate fertilizer?. *Agriculture* 7(1): 1-20. <https://doi.org/10.3390/agriculture7010001>
- Frédéric, G. (2016). Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils- A myth revisited. *Geoderma* 262: 213-226. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.08.036>
- González-Poncer, R. & García-López, D. (2007). Evaluation of struvite as a fertilizer: a comparison with traditional P sources. *Agrochimica* 51(6): 30-308. https://www.researchgate.net/publication/288304286_Evaluation_of_struvite_as_a_fertilizer_A_comparison_with_traditional_P_sources
- Hedley, M., Stewart, J. and Chauhan, B. (1982). Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sciences Society of America Journal*. 46(5): 970-982. <https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600050017x>
- Holford, I. & Mattingly, G. (1975). The high and low energy phosphate adsorbing surfaces in calcareous soils. *European Journal of Soil Science* 26: 407-417. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1975.tb01964.x>
- Holford, I., Wedderburn, R. and Mattingly, G. (1974). A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *European Journal of Soil Science* 25: 242-255. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1974.tb01121.x>
- Hooda, P., Moynagh, M., Svoboda, I., Edwards, A., Anderson, H. and Sym, G. (1999). Phosphorus loss in drainflow from intensively managed grassland soils. *Journal of Environmental Quality* 28(4): 1235-1242. <https://doi.org/10.2134/jeq1999.00472425002800040026x>

- Huijun, W., Yongliang Z., Zengwei, Y. and Liangmin, G. (2016). A review of phosphorus management through the food system: identifying the roadmap to ecological agriculture. *Journal of Cleaner Production* 114: 45-54. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.073>
- Indiati, R., Neri, U., Sharpley, A. and Fernandes, M. (1999). Extractability of added phosphorus in short-term equilibration tests of Portuguese soils. *Communications in Soil Science & Plant Analysis* 30: 1807-1818. <https://doi.org/10.1080/00103629909370333>
- Jha, V., Puranik, S. and Purohit, H. (2017). Sequestration options for phosphorus in wastewater. Optimization and Applicability of Bioprocesses, 115-140. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6863-8_6
- Johnston, A. & Richards, I. (2003). Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants. *Soil Use Management* 19: 45-49. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2003.tb00278.x>
- Kataki, S. & Baruah, D. (2018). Prospects and issues of phosphorus recovery as struvite from waste streams. *Handbook of Environmental Materials Management* 1-50. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58538-3_19-1
- Kataki, S., West, H., Clarke, M. and Baruah, D. (2016). Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments. *Waste Management* 49: 437-454. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.003>
- Le Corre, K., Jones, E., Hobbs, P. and Parsons, S. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39: 433-477. <https://doi.org/10.1080/10643380701640573>
- Lee, J., Rahman, M. and Ra, C. (2009). Dose effects of Mg and PO₄ sources on the composting of swine manure. *Journal of Hazardous Materials* 169: 801-807. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.026>
- Massey, M., Davis, J., Ippolito, J. and Sheffield, R. (2009). Effectiveness of recovered magnesium phosphates as fertilizers in neutral and slightly alkaline soils. *Agronomy Journal* 101(2): 323-329. <https://pubag.nal.usda.gov/pubag/downloadPDF.xhtml?id=28305&content=PDF>
- McGechan, M. (2002). Sorption of Phosphorus by Soil, Part 2: Measurement Methods, Results and Model Parameter Values. *Biosystems Engineering* 82: 115-130. <https://doi.org/10.1006/bioe.2002.0068>
- Metson, G., MacDonald, G., Haberman, D., Nesme, T. and Bennett, E. (2016). Feeding the Corn Belt: Opportunities for phosphorus recycling in U.S. agriculture. *Science of the Total Environment* 542: 1117-1126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.047>
- Moody, P. (2007). Interpretation of a single-point P buffering index for adjusting critical levels of the Colwell soil P test. *Australian Journal of Soil Research* 45: 55-62. <https://doi.org/10.1071/SR06056>
- Murphy, J. & Riley, J. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27: 31-36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5)
- AOAC (Officials Methods of Analysis of International). (1997). Fertilizers 16th Ed. 3rd revision. AOAC International, Gaithersburg, MD, USA, Vol 1, chapter 2, method 957.02 (e). 5 p.
- Pastor, L., Mangin, D., Barat, R. and Seco, A. (2008). A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: conditions influencing the process. *Bioresources Technology* 99: 6285-6291. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.003>
- Plaza, C., Sanz, R., Clemente, C., Fernández, J., González, R., Polo, A. and Colmenarejo, M. (2007). Greenhouse evaluation of struvite and sludges from municipal wastewater treatment works as phosphorus sources for plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55: 8206-8212. <https://doi.org/10.1021/jf071563y>
- Roberts, T. & Edward, A. (2015). Phosphorus use efficiency management in agriculture. *Resources, Conservation and Recycling* 105: 275-281. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.09.013>
- Vogel, T., Nelles, M. and Eichler-Löbermann, B. (2015). Phosphorus application with recycled products from municipal waste water to different crop species. *Ecological Engineering* 83: 466-475. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.06.044>
- Wang, Y., Zhang, T., Hu, Q. and Tan, C. (2016). Phosphorus source coefficient determination for quantifying phosphorus loss risk of various animal manures. *Geoderma* 278: 23-31. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.05.008>