

# Jordens svovlindhold

Ved Jens Jensen

## 909. beretning fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

I de senere år er der ved Statens Planteavlslaboratoriums jordbundskemiske afdeling i Lyngby foretaget undersøgelser over forskellige jordtypers svovlindhold. De benyttede analysemetoder samt en del af de fundne resultater meddeles i denne beretning, som er udarbejdet af afdelingsbestyrer, lic. agro. Jens Jensen.

*Forstanderne ved Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur*

### Indledning

Planternes kvantitative optagelse af svovl og fosfor er af samme størrelsesorden. Svovl er bl.a. nødvendigt ved dannelsen af de svovlholdige aminosyrer. Mange enzymesystemer begrænses i deres funktion ved svovlmangel.

Dets betydning som plantenæringsstof er i nogen grad blevet skjult af forskellige gødningers svovlindhold f.eks. superfosfat, svovlsur ammoniak, kainit og husdyrgødning, som først og fremmest er tilført på grund af deres indhold af kvælstof, fosfor og kalium.

Svovl findes i dyrket jord hovedsageligt som organisk bundet svovl og sulfat-svovl. Organisk bundet svovl består af to fraktioner, kulstofbundet svovl (C-S) og ikke kulstofbundet svovl f.eks. sulfatestere, hvor svovlatomet er adskilt fra kulstofatomet af et iltatom (C-O-S). Andre mulige forbindelser i den sidste fraktion er C-N-S.

Svovlets omsætning i jorden ligner til en vis grad kvælstoffets og kan inddeles i forskellige faser:

- 1) Mineralisation af store organiske molekyler til enkle uorganiske svovlforbindelser.
- 2) Assimilation af disse forbindelser af mikroorganismene.
- 3) Oxydation af uorganiske svovlforbindelser (f.eks. sulfider, thiosulfater, polythionater og elementært svovl) til sulfat.
- 4) Reduktion af sulfater og andre oxyderede svovlforbindelser til svovlbrinte eller sulfider.

Skønt autooxydation af svovlforbindelser i

jorden kan forekomme, regner man dog med, at den biologiske oxydation er dominerende. Mange af de mikroorganismer, som findes i dyrket jord, kan oxydere reducerede svovlforbindelser. Podning af jorden med mikroorganismer kan fremme oxydationen, men i de fleste dyrkede jorder er de normalt tilstede i tilstrækkeligt antal. Hovedparten af svovlet findes som regel i jordens organiske forbindelser. Tilgængeligheden af denne fraktion begrænses først og fremmest af humusmineraliseringen. De frigiorte svovlforbindelser oxyderes let. Faktorer, som er gunstige for plantevæksten, fremmer oxydationen af organiske svovlforbindelser. Den kan finde sted fra 4° C til 55° C med et særligt gunstigt interval fra 27° til 40° C. Oxydationen fremmes almindeligvis med stigende pH fra 2 til 9. Passende luftfugtighed og luftskifte er også af betydning.

Det kvantitative forhold mellem de forskellige kemiske forbindelser i jorden, hvori svovl indgår, påvirkes af forskellige faktorer som jordens geologiske oprindelse, klima, plantevækst og atmosfærisk til- og bortførsel af svovlforbindelser.

Omfattende undersøgelser over uorganiske svovlforbindelsers omsætning i jord er udført af Rasmussen (1961).

En vidtdreven fraktionering af en given jords svovlforbindelser støder på ret store vanskeligheder af analytisk og jordbundskemisk art, således at de fundne resultater påvirkes af de anvendte metoder. En empirisk fraktionering

kan dog godt give oplysninger af interesse såvel ved sammenligning af forskellige jordtyper som ved profilundersøgelser. Til bestemmelse af svovl og svovlfractioner i jord og planter er der i de senere år udarbejdet et ret omfattende antal analysemetoder. En udmærket oversigt over disse er givet af *Beaton et al.* (1968).

Den stigende interesse for svovlets betydning som plantenæringsstof skyldes bl.a. overgang til landbrug uden anvendelse af husdyrgødning samt brug af kunstgødning med et lavere indhold af svovl end tidligere. Samtidig er der sket en forøgelse af planteproduktionen ved hjælp af andre plantenæringsstoffer. Ovennævnte forhold har været med til at ændre betingelserne for planternes svovlforsyning i ugunstig retning, men dette er antageligt fuldt ud kompensert ved et stigende svovlindhold i luft og nedbør. Markforsøg udført ved statens forsøgsstationer og af de landøkonomiske foreninger tyder da heller ikke på, at svovlmangel er almindeligt udbredt, *Kofoed et al.* (1968), beretning om fællesforsøg (1961). Selvom der næppe kan opnås store kvantitative udslag for svovltilførsel, kan det dog ikke udelukkes, at en kvalitetsmæssig virkning kan finde sted, f.eks. ved forøgelse af indholdet af de svovlholdige aminosyrer i planterne, *Eppendorfer* (1968, 1969).

Mulighederne for ved hjælp af jordbundsanalyser at skaffe sig oplysninger om en given jords evne til at forsyne planterne med svovl er begrænset, bl.a. på grund af planternes optagelse af svovl direkte fra luften og nedbøren. Andre forhold lige vil det dog være således, at et lavt humusindhold med et relativt lavt svovlindhold i forhold til kvælstof og kulstof vil formindske jordens andel i planternes svovlforsyning. Alene en bestemmelse af jordens sulfatindhold vil være af begrænset værdi. Sulfatindholdet varierer stærkt med årstiden og udvaskes let fra pløjelaget. I forårstiden er indholdet oftest lavt.

I fortsættelse af tidligere undersøgelser vedrørende nedbørens svovlindhold og planternes optagelse af svovl fra luft og nedbør er der i de senere år ved jordbundskemisk afdeling i Lyngby foretaget svovlanalyser af jordprøver

fra markforsøg samt typiske danske jorder og jordprofiler. *Jensen* (1962, 1963, 1964, 1967). I de fleste tilfælde er der bestemt tre fraktioner:  $SO_4$ -S, organisk svovl og total svovl. I en del tilfælde er der desuden bestemt total kvælstof og organisk bundet kulstof for om muligt at vurdere svovlindholdet både absolut og relativt i forhold til kvælstof- og kulstofindholdet.

De benyttede analysemetoder til bestemmelse af svovl er anført nedenfor. Total kvælstof er bestemt efter Kjeldahl. Total organisk kulstof er bestemt med et kulstof-induktionsforbrændingsapparat. Der er foretaget korrektion for eventuelt indhold af karbonat-kulstof.

### S-bestemmelse i jord

*Reagenser* (Til bestemmelse af  $SO_4$ -S og organisk svovl)

1. *S-standardopløsning*: 0,5436 g  $K_2SO_4$  t. a. opløses i vand ad 1000 ml. Denne opløsning indeholder 100  $\mu g$   $SO_4$ -S pr. ml.
2. *NaCl-HCl-opløsning*: 120,0 g NaCl t. a. opløses i vand, der tilsættes 10 ml konc. HCl t. a. og fyldes op til 500 ml med vand.
3. *BaCl<sub>2</sub>, 2 aq t. a.*
4. *0,005 M CaCl<sub>2</sub>, 2aq.* 1,47 g  $CaCl_2, 2aq$  t. a. opløses i vand ad 2 l.
5. *CaCO<sub>3</sub> t. a.*
6. *10 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-opløsning*: 30 %  $H_2O_2$  t. a. fortyndes med vand.

### Standardkurve

I 9 100 ml målekolber afpipetteres 0-2,5-5,0 - - - - 20,0 ml af standardopløsningen (1). Der fyldes op til 100 ml med vand og blandes. Fra hver kolbe udtages 10,0 ml som overføres i et 15 mm kolorimerrør. Der tilsættes 2 ml NaCl-HCl opløsning (2) og derefter 0,150 g  $BaCl_2, 2aq$  (3) med en måleske. Kolorimerrøret tilproppes og rystes i 1 minut.

Røret henstilles i 5 minutter, og derpå måles turbiditeten ved 430 m  $\mu$  overfor vand. Der benyttes stopur, da tiderne skal overholdes nøje for at få reproducerbare resultater. Standardkurven, der svarer til 0-200  $\mu g$  S, bliver svagt S-formet.

### *Bestemmelse af SO<sub>4</sub>-S*

25 g tørret og sigtet (2 mm) jord overføres i en kolbe. Der tilsættes 50 ml CaCl<sub>2</sub>-opløsning (4) og ca. 0,5 g CaCO<sub>3</sub> (5). Kolben rystes i 2 timer i et rysteapparat. Der filtreres gennem Munktell 15 cm 00 filtrerpapir. Den først gennemløbne del af filtratet kastes bort. Af filtratet udtages 10 ml, som overføres i et kolorimeter og tilsættes 2 ml NaCl-HCl-opløsning (2). Efter tilsætning af BaCl<sub>2</sub>·2aq(3) gås der frem som omtalt ovenfor. Såfremt filtratet er farvet, måles overfor 10 ml filtrat tilsat 2 ml NaCl-HCl-opløsning (2). Der foretages blindbestemmelse på CaCl<sub>2</sub>-opløsningen og CaCO<sub>3</sub>.

### *Bestemmelse af organisk svovl*

I en morter pulveriseres en passende jordmængde fint. Heraf afvejes 2 g, som overføres i en Erlenmeyerkolbe. Der tilsættes 15 ml 10 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6), og kolben anbringes på et kogende vandbad og omrystes jævnlige. Efter inddampning til tørhed tilsættes igen 15 ml 10 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6). Efter sidste inddampning tilsættes 50 ml CaCl<sub>2</sub>-opløsning (4) og ca. 0,5 g CaCO<sub>3</sub> (5). Kolben rystes derpå i 2 timer i et rysteapparat. Efter filtrering gås der frem som omtalt under bestemmelse af SO<sub>4</sub>S. Ved særlig humusrige jorder er det nødvendigt at afveje mindre end 2 g eller tilsætte større mængder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-opløsning.

Der foretages blindbestemmelse på H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-opløsningen, idet H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kan indeholde betydelige mængder sulfat.

Resultatet korrigeres for jordens indhold af SO<sub>4</sub>-S.

### *Bestemmelse af total svovl*

Total svovl bestemmes ved hjælp af et svovlinduktionsforbrændingsapparat. Princippet ved induktionsforbrænding består i, at prøven anbringes i et oscillerende elektromagnetisk felt. Er materialet magnetisk, sker opvarmningen hovedsageligt ved hysteres; for ikke magnetisk materiale udelukkende ved hvirvelstrøm. Ved at lade forbrændingen ske i ren ilt øges processens hastighed. Ved analyse af jord er det nødvendigt at blande jorden med jern for at frem-

bringe induktionsvarme. Temperaturen når op på 15-1600° C. Det har endvidere vist sig, at små mængder tin og kobber virker som acceleratorer. Ved almindelig mineraljord afvejes 0,5 g findelt jord og overføres i en digel af zirkoniumsilikat. Der tilsættes 1,5 g jern, 0,1 g tin og en kobbering. Digen dækkes med et låg og anbringes lodret centreret i apparatets induktionsspole. Det er vigtigt, at der opnås så høj en temperatur, at der dannes en tyndt-flydende smeltmasse, hvorfra de luftformige forbrændingsprodukter let uddrives. Den udviklede SO<sub>2</sub> og SO<sub>3</sub> absorberes i 150 ml 0,6 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-opløsning. Opløsningen titreres med 0,01 n NaOH ved hjælp af en titrator til pH 4,8. Ved at titrere til så lav en pH-værdi, undgår man at medtitrere CO<sub>2</sub>, som også udvikles fra jorden ved forbrændingen.

Titringen foretages samtidig med forbrændingen, således at dens forløb kan følges ved hjælp af H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-opløsningens pH-værdi. Forbrændingen tager almindeligvis 3-5 minutter. Da induktionsforbrændingen ikke giver 100 % svovludbytte, er det nødvendigt at korrigere de fundne resultater. Korrektionsfaktoren bestemmes ved at tilsætte jordprøverne kendte mængder svovl. Der foretages desuden blindbestemmelser på digler og kemikalier.

### **Resultater**

I tabel 1 er anført en del af de ved undersøgelsen fundne resultater. De analyserede jorder er fra laboratoriets jordarkiv, som blev etableret på foranledning af Lamm (1968). Hvert sted er der udtaget tre enkeltprøver (a, b og c) fra dybderne:

- a: ca. 0-20 cm
- b: ca. 20-50 cm
- c: ca. 50-100 cm

Der er i de fleste af prøverne fundet et noget højere indhold af SO<sub>4</sub>-S end normalt for almindelige mineraljorder. Det kan skyldes, at der under opbevaringen er sket en mineralisering af jordernes organiske bestanddele. Dette bekræftes i nogen grad af nitratanalyser af arkivjorderne. Nitratindholdet var i de fleste tilfælde ligeledes forholdsvis højt.

Tabel 1. Svovl-, kvælstof- og kulstofbestemmelser i forskellige jorder

Lokalitet	Nr.	ppm			%		org. S:N:C	%
		SO <sub>4</sub> -S	org. S	tot. S	N	C		
Aarslev	1 a	50	253	357	0,182	1,82	1: 7,2:72	9
	1 b	27	96	167	0,102	1,32	1:10,6:137	10
	1 c	24	41	111	0,049	0,49	1:12,0:120	16
Abed	5 a	9	174	294	0,139	0,65	1: 8,0:37	15
	5 b	11	79	212	0,064	0,45	1: 8,1:57	14
	5 c	16	44	192	0,015	0,10	1: 3,4:23	25
Askov Lermark	49 a	11	134	348	0,173	0,81	1:12,9:60	12
	49 b	8	97	234	0,094	0,65	1: 9,7:67	14
	49 c	3	77	148	0,030	0,27	1: 3,9:35	24
Askov Sandmark	51 a	<1	53	111	0,055	2,10	1:10,4:396	4
	51 b	<1	50	107	0,053	1,72	1:10,6:344	4
	51 c	<1	18	48	0,013	0,83	1: 7,2:461	3
Blangstedgaard	6 a	12	171	192	0,100	2,01	1: 5,8:118	12
	6 b	7	61	155	0,060	0,63	1: 9,8:103	15
	6 c	8	50	121	0,024	0,31	1: 4,8:62	14
Borris	10 a	7	131	221	0,133	1,53	1:10,2:117	4
	10 b	26	34	127	0,057	0,85	1:16,8:250	6
	10 c	14	21	74	0,023	0,37	1:11,0:176	6
Hornum	16 a	14	136	216	0,124	1,45	1: 9,1:107	5
	16 b	20	108	201	0,094	1,18	1: 8,7:109	4
	16 c	20	63	110	0,032	0,43	1: 5,1:68	5
Højer	17 a	11	349	598	0,195	1,79	1: 5,6:51	18
	17 b	9	109	260	0,047	0,85	1: 4,3:78	12
	17 c	9	81	161	0,023	0,50	1: 2,8:62	8
Jynde vad	19 a	<1	108	159	0,082	1,29	1: 7,6:119	3
	19 b	<1	58	137	0,051	0,87	1: 8,8:150	4
	19 c	<1	23	85	0,019	0,47	1: 8,3:204	2
Låmmefjord	53 a	30	3171	4818	0,786	5,93	1: 2,5:19	7
	53 b	42	1933	4697	0,733	5,81	1: 3,8:30	7
	53 c	1470	3030	8469	0,636	2,70	1: 2,1:9	5
Lundgård	52 a	<1	88	162	0,090	2,30	1:10,2:261	2
	52 b	4	59	81	0,040	1,01	1: 6,8:171	4
	52 c	<1	40	66	0,022	0,89	1: 5,5:223	3
Roskilde	20 a	17	191	333	0,140	1,42	1: 7,3:74	11
	20 b	10	65	179	0,090	0,71	1:13,8:109	14
	20 c	8	57	142	0,034	0,40	1: 6,0:70	23
Ribe	46 a	35	340	798	0,219	1,15	1: 6,4:34	34
	46 b	28	167	427	0,097	0,67	1: 5,8:40	39
	46 c	138	130	669	0,078	0,26	1: 6,0:20	41
Spangsbjerg	21 a	4	134	221	0,107	1,30	1: 8,0:97	8
	21 b	22	73	163	0,056	0,69	1: 7,7:95	8
	21 c	21	52	100	0,019	0,26	1: 3,7:50	11
Studsgård	30 a	43	70	190	0,088	1,23	1:12,6:176	4
	30 b	18	50	129	0,047	0,69	1: 9,4:138	4
	30 c	11	47	107	0,031	0,46	1: 6,6:98	3

Tabel fortsat

Lokalitet	Nr.	SO <sub>4</sub> -S	ppm org. S	tot.	% N	% C	org. S:N:C	% ler
Tylstrup	32 a	11	87	209	0,110	1,31	1:12,6:151	3
	32 b	15	25	95	0,043	0,86	1:17,2:344	3
	32 c	9	26	62	0,028	0,44	1:10,8:169	3
Tystofte	34 a	13	152	242	0,130	1,13	1: 8,6:74	11
	34 b	8	92	198	0,098	0,97	1:10,7:105	11
	34 c	4	69	135	0,052	0,58	1: 7,5:84	9
Virumgård	38 a	25	185	269	0,124	1,32	1: 6,7:71	12
	38 b	35	103	233	0,100	0,99	1: 9,7:96	13
	38 c	35	20	125	0,030	0,33	1:15,0:165	11
Ødum	40 a	7	161	267	0,155	1,43	1: 9,6:89	12
	40 b	12	68	163	0,088	0,86	1:12,9:126	15
	40 c	12	53	93	0,032	0,33	1: 6,0:62	19

Ser man på sulfatindholdet i de forskellige lag, er der i en del tilfælde fundet et højere indhold i jorden under end i pløjelaget. Dette har været endnu mere udpræget ved andre profilanalyser. Adsorptionsundersøgelser i laboratoriet har bekræftet, at sulfatadsorptionen oftest er størst med jord udtaget under pløjelaget. Den største adsorption fandtes med aljord, d.v.s. jord med et højt indhold af jern- og aluminiumforbindelser.

Organisk bundet svovl er bestemt som den mængde SO<sub>4</sub>-S, der dannes ved at behandle jorden med H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, men for enkelte jordprøver fra de dybere lag kan det diskuteres, om dette virkelig er organisk bundet svovl.

Indholdet af organisk svovl aftager som ventet med tiltagende dybde. Det relative indhold i forhold til kvælstof og kulstof varierer stærkt fra lag til lag, men en bestemt tendens synes der ikke at være i det foreliggende materiale.

I tabellen er anført forholdet mellem organisk bundet svovl, kvælstof og kulstof. Det ses, at sandjorderne gennemgående har det laveste absolutte og relative indhold af organisk bundet svovl. Dette tyder på, at sandjordernes humusindhold er af mindre værdi som svovlreserve for planterne end et tilsvarende humusindhold i lerjorderne.

Det relative svovlindhold i humusforbindelserne påvirkes af en række faktorer som sæd-

skifte, tilførsel af husdyrgødning og kunstgødning, nedbørens og luftens svovlindhold samt udvaskning af sulfat. Under danske forhold er sulfatudvaskningens størrelse især påvirket af nedbørsmængde og jordens tekstur.

For de fleste jorder gælder det, at differencerne mellem total svovl og (organisk svovl + sulfat svovl), d.v.s. uorganisk, ikke sulfat svovl, er ret betydelig. Denne fraktions kemiske sammensætning er temmelig ukendt, og det samme gælder dens betydning for planternes svovloptagelse. Beregnet som differens bliver bestemmelsen noget usikker.

Det totale svovlindhold, hvoraf det organiske svovl udgør hovedparten, aftager ligeledes med dybden, men således at forholdet mellem total svovl og organisk svovl er stigende med tiltagende dybde.

I absolut mængde findes for alle tre svovlfractioner den største del under pløjelaget. Det samme er tilfældet med de fleste andre planteneringsstoffer og humusindholdet.

### Konklusion

Resultaterne af svovlanalyser af forskellige jordtyper og -profiler tyder ikke på, at svovl er en begrænsende produktionsfaktor i plantedyrkingen. Vurderet i forhold til jordernes kvælstofindhold og de almindelige afgrøders optagelse af svovl og kvælstof er svovlindholdet

imidlertid ikke særligt højt, men det må da tages i betragtning, at nedbøren og luftens svovlindhold for de fleste afgrøder har større betydning end luftens og nedbørens kvælstofindhold. Luftens og nedbørens svovlindhold har i de senere år været stigende. Dette har gødskningsmæssigt set været en fordel, idet overgang til landbrug uden anvendelse af husdyrgødning samt anvendelse af kunstgødninger med et lavere svovlindhold ikke har medført svovlmangel. Af andre grunde må en begrænsning i luftens og nedbørens svovlindhold anses for påkrævet. I første omgang kan dette give sig udslag i en mere moderat stigning og senere måske en mindre nedgang. Men der er ingen udsigt til, at indholdet indenfor en overskuelig fremtid kommer ned på et niveau væsentlig lavere end det nuværende, således at svovlmangel hos planterne bliver et gødskningsmæssigt problem ved dyrkning af bælgplanter og korsblomstrede på sandjord i de nedbørsrige egne af landet. Man må antage, at svovlmangel først vil vise sig på disse jorder med det absolutte og relativt lave svovlindhold i forhold til humusindholdet, såfremt der sker en formindskelse af den samlede svovltilførsel til jorden.

### Summary

#### *Determination of sulphur in Danish soils*

Sulphur was determined in samples from some typical Danish soil profiles. Total sulphur was determined by a sulphur induction apparatus, organic sulphur after treating the soil with  $H_2O_2$  and sulphate sulphur by extraction with 0.005 M  $CaCl_2$ . Before this extraction  $CaCO_3$  was added to the soil. Total sulphur exceeded organic plus sulphate sulphur. The ratio between total sulphur and organic sulphur increased from the surface soil towards subsoil in most cases. The sandy soils had the lowest organic sulphur: nitrogen: organic carbon ratio. This indicates that the organic matter as a resource of sulphur for the plants may be of greater importance with clay soils than with sandy soils.

### Litteratur

- Beretning om fællesforsøg i landbo- og husmandsforeningerne 1960: 193-194. Andelsbogtrykkeriet, Odense, 1961.
- Beaton, J. D., Burns, G. R. and Platou, J. (1968): Determination of sulphur in soils and plant material. Technical bulletin number 14. The Sulphur Institute, Washington, D. C. USA.
- Dam Kofoed, A. og Fogh, H. Th. (1968): Planternes ernæring med svovl. Tidsskrift for Planteavl, 72, 503-512.
- Eppendorfer, W. (1968): The effect of nitrogen and sulphur on changes in nitrogen fractions of barley plant at various stages of growth and on yield and amino acid composition of grain. Plant and Soil. Vol. XXIX, No. 3. 424-438.
- Eppendorfer, W. (1969): The effects of nitrogen and sulphur on dry matter yields of barley plants, on total-N and -S concentrations in grain and straw and on cystine and methionine contents of grain. Kgl. Vet. Landbohøjskoles Årsskrift 1969, 106-116.
- Eppendorfer, W. (1969): Virkning af svovl og kvælstof på cystin- og methioninkoncentrationen i hestebønner. Ugeskrift for agronomer, Nr. 20, 392-395.
- Jensen, J. (1962): Undersøgelser over nedbørens indhold af plantenæringsstoffer. Tidsskrift for Planteavl, 65, 894-906.
- Jensen, J. (1963): Some investigations on plant uptake of sulfur. Soil Science, 95, 1, 63-68.
- Jensen, J. (1964): Investigations concerning sulfur in danish soils. Intern. congress of soil science, Bucharest, 1964, IV, 45, 411-417.
- Jensen, J. (1967): Undersøgelser over svovlindholdet i danske jorder. Fortryk af foredrag, Sektion 1, 6-9, N.J.F.-kongressen 1967, København.
- Lamm, C. G. (1968): Et dansk jordarkiv. Ugeskrift for Agronomer, Nr. 16, 261-266.
- Rasmussen, K. (1961): Uorganiske svovlforbindelsers omsætning i jordbunden. De studerendes råd ved den Kgl. Vet.- og Landbohøjskole. Doktorafhandling, 176 sider.