

Nogle danske jordes kobberbindingsevne

Copper fixation in some Danish soils

J. Dissing Nielsen

Resumé

Seks jorde tilførtes 0, 10, 40 og 80 ppm Cu. Efter 4 års opbevaring ved 10°C og 50% vandmætning analyseredes jordene for Cu ved ekstraktion med EDTA og DTPA. EDTA ekstraherede mere Cu end DTPA især ved tilsætning af 40 og 80 ppm Cu. Cu-bindingen var især bestemt af jordenes Rt, medens der ikke kunne påvises forskelle i Cu-bindingen for sand- og lerjord. I et forsøg, hvor Cu tilførtes jordene sammen med handelsgødning eller gylle, fandtes ingen forskelle i Cu-bindingen.

Nøgleord: Kobber, jord.

Summary

0, 10, 40 and 80 ppm Cu as CuSO₄ were added to 6 soils. The soils were stored for 4 years at 10°C and moisture content 50% of the waterholding capacity. After storage the soils were extracted with EDTA (0.02 M ethylenedinitrilotetraacetate, 2Na; 10 g soil: 100 ml solution) and DTPA (0.005 M diethylenetriamine pentaacetic acid + 0.01 M CaCl₂ + 0.01 M triethanolamine adjusted to pH 7.30 with HCl; 10 g soil: 20 ml solution).

Further Cu was extracted with EDTA instead of DTPA especially in the case of high concentrations of Cu. Rt (pH 0.01 M CaCl₂ + 0.5) was the only observed factor affecting Cu-solubility. It was not influenced by the soil texture.

Addition of Cu together with fertilizer or liquid manure was compared in 2 soils. The solubility of added Cu was the same irrespective of mixing with fertilizer or liquid manure.

Key words: Copper, soil.

Indledning

Store Cu-tilførsler til jord kan, foruden ved slamgødskning forekomme ved anvendelse af staldgødning eller gylle i landbrug, hvor kreaturerne passerer et fodbad med blåstensopløsning under deres færdsel mellem mark og stald eller bås og malkested. Tilsvarende gælder for svinegylle fra slagterisvin fodret med Cu-beriget foder.

Ved nogle laboratorieforsøg undersøgtes forskellige jordtypers Cu-bindingsevne. Desuden blev Cu-bindingen sammenlignet for en sandjord og en lerjord, hvor Cu var tilført sammen med handelsgødning eller gylle.

Metode

Forskellige jordtyper tilførtes stigende mængder Cu, og de blev opbevaret i plasticdåser. Under opbevaringen ved 10°C blev jordenes vandindhold holdt ved ca. 50% af vandkapaciteten, og der var luftadgang til jorden gennem et hul (diameter 2 cm) i dåsens låg. Hullet var lukket med en vatprop. Før tilsætning af Cu blev jordprøverne analyseret for Rt, Cut, tekstur og ombytningskapacitet (4).

Cu tilsattes som CuSO₄ henholdsvis 0, 10, 40 og 80 ppm. Efter 4 års opbevaring analyseredes jordene for Cu ved ekstraktion med 0,02 M EDTA (ethylenedinitril tetraacetat, 2Na); 10 g jord: 100 ml opløsning (4) og 0,005 M DTPA (diethylenetriaminopentaacetat) + 0,01 M CaCl₂ + 0,01 M triethanolamine neutraliseret med HCl til pH 7,30; 10 g jord: 20 ml opløsning (1,5).

Desuden undersøgte jordprøver, som var belastet med stigende mængder Cu tilført henholdsvis med handelsgødning eller gylle. Disse jordprøver fra Askov forsøgsstation blev analyseret for Cu ved ekstraktion med EDTA og DTPA.

Resultater og diskussion

Indledningsvis undersøgte nogle analysemetoder for deres egnethed til at karakterisere jordenes binding af Cu. Som testmateriale anvendtes jordprøver fra jordarkivsamlingen (3), og resultaterne er vist i tabel 1. Jordene 6a, 7a, 8a og 9a er gennem flere år sprøjtet med blåsten, og de har meget høje Cu-indhold. Selv for disse Cu-berigede jorde var ekstraktionen af Cu med 0,5 M ammoniumacetat så lille, at denne metode er

Tabel 1. Kobber ekstraheret med EDTA, DTPA, NH₃-H₂O + eddikesyre (pH 4,8) og 0,5 M NH₄-acetat. *Copper extracted with EDTA, DTPA, NH₃-H₂O + acetic acid (pH 4.8) and 0.5 M NH₄-acetate.*

| Jord nr. Soil no. | EDTA | DTPA | NH ₃ -H ₂ O ppm Cu | NH ₄ -acetate |
|----------------------|------|------|---|--------------------------|
| 6a | 25,7 | 10,5 | 7,1 | 0,4 |
| 7a | 32,2 | 10,2 | 2,1 | 0,5 |
| 8a | 24,9 | 4,4 | 0,7 | 0,4 |
| 9a | 28,1 | 9,7 | 7,4 | 1,1 |
| 16a | 13,6 | 3,7 | 0,5 | 0,4 |
| 21a | 5,8 | 1,2 | 0,4 | |
| 23a | 8,7 | 2,1 | 0,5 | 0,2 |
| 30a | 5,8 | 1,6 | 0,3 | 0,1 |
| 32a | 8,7 | 2,4 | 0,6 | 0,2 |
| 54a | 3,3 | 0,3 | | |
| 55a | 2,8 | 0,1 | | |
| 56a | 3,0 | 0,2 | | |
| 57a | 2,9 | 0,2 | | |
| 58a | 2,9 | 0,2 | | |
| 59a | 4,4 | 1,0 | | |
| 60a | 2,6 | 0,2 | | |
| 61a | 36,9 | 8,4 | | |
| 62a | 7,6 | 0,9 | | |
| 63a | 1,0 | 0,2 | | |

uegnet til at skelne mellem de forskellige jordtyper. NH₃-vand + eddikesyre, pH 4,8, ekstraherede lidt mere Cu end NH₄-acetat, antagelig på grund af syrevirkningen. Denne metode blev dog heller ikke anvendt over for de opbevarede jordprøver.

3 sandjorde og 3 lerjorde undersøgte for deres Cu-bindingsevne. Tekstur, kation-ombytningskapacitet (CEC) og Rt er angivet i tabel 2. CEC var størst for lerjordene, medens Rt var størst for sandjordene. Humusindholdet var omtrent det

Tabel 2. Tekstur, Rt og ombytningskapacitet (CEC) i de jorde, som er brugt til Cu-opbevaringsforsøget. *Texture, Rt and exchange capacity in the soils used for the Cu-storage experiment.*

| Jord nr. Soil no. | Ler Clay % | Silt Silt % | Finsand Fine sand % | Grovsand Coarse sand % | Humus Humic % | Rt pH CaCl ₂ | CEC Mækv./100 g jord meq./100 g soil |
|----------------------|------------------|-------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------|-------------------------------|--|
| 1 | 4,1 | 2,8 | 27,9 | 63,0 | 2,2 | 6,9 | 5,4 |
| 2 | 5,4 | 3,4 | 26,2 | 61,9 | 3,1 | 7,3 | 5,6 |
| 3 | 5,7 | 2,9 | 19,7 | 68,5 | 3,2 | 7,1 | 5,7 |
| 4 | 10,9 | 9,5 | 39,5 | 37,6 | 2,5 | 6,0 | 8,4 |
| 5 | 10,9 | 9,9 | 38,8 | 37,6 | 2,8 | 5,9 | 9,2 |
| 6 | 11,0 | 0,3 | 40,5 | 36,5 | 2,7 | 5,4 | 8,7 |

Tabel 3. Ekstraktion af Cu fra jorde tilsat Cu.
Extraction of Cu from soils added Cu.

| Jord nr. Soil no. | Tilsat ppm Cu Added ppm Cu | Før forsøg Initially | 0 | 10 | 40 | 80 |
|---|-------------------------------|-------------------------|-----|------|------|------|
| ppm Cu ekstraheret med EDTA <i>extracted with EDTA</i> | | | | | | |
| 1 | | 2,2 | 2,1 | 10,8 | 34,5 | 64,2 |
| 2 | | 2,2 | 2,0 | 10,0 | 35,5 | 68,2 |
| 3 | | 1,9 | 3,5 | 11,5 | 40,4 | 75,0 |
| 4 | | 1,9 | 2,8 | 10,9 | 36,7 | 69,8 |
| 5 | | 2,1 | 2,8 | 11,1 | 37,1 | 70,8 |
| 6 | | 1,9 | 3,2 | 10,7 | 36,2 | 72,8 |
| ppm Cu ekstraheret med DTPA <i>extracted with DTPA</i> | | | | | | |
| 1 | | 0,5 | 0,3 | 2,7 | 16,2 | 37,7 |
| 2 | | 0,6 | 0,3 | 2,2 | 14,2 | 40,5 |
| 3 | | 0,6 | 0,5 | 3,2 | 17,2 | 43,0 |
| 4 | | 0,8 | 1,4 | 5,9 | 24,7 | 56,2 |
| 5 | | 0,9 | 1,0 | 4,5 | 18,8 | 47,8 |
| 6 | | 1,0 | 1,8 | 6,4 | 24,9 | 52,4 |

samme for alle jorde. EDTA anvendes i Danmark som ekstraktionsmiddel ved jordanalyser for Cu, og den ekstraherede Cu-mængde (ppm) angiver jordenes Cut (tabel 3). Før forsøget var Cut omtrent ens i alle jorde, og opbevaring af jordene i 4 år ændrede ikke Cut. Tilførsel af 10 ppm Cu gav en stigning af Cut, der næsten svarede til den tilsatte Cu-mængde. Ved tilsætning af 40 eller 80 ppm Cu var stigningen af Cut lidt mindre end tilførslen, men det var dog en relativt lille del (<20%) af det tilførte Cu, som ikke kunne ekstraheres med EDTA. Jordene adskilte sig ikke med hensyn til bindingen af Cu over for EDTA, som frigør såvel Cu, der er komplekst bundet til organiske forbindelser som Cu, der ikke er bundet specifikt til jordbestanddelene (2).

Opbevaring af de ikke Cu-berigede sandjorde

med Rt ca. 7 medførte en fastlægning af Cu over for DTPA (tabel 3). For lerjordene med Rt fra 5,4 til 6,0 var der en tendens til, at Cu blev mindre fastlagt i løbet af opbevaringsperioden. Ved tilsætning af Cu og opbevaring af jordprøverne var bindingen over for DTPA størst ved de mindste tilsætninger. Jo mere Cu jordene tilførtes, desto mere af det tilsatte Cu ekstraheredes med DTPA. Forsøg med gradientluering (6) af jordprøver viste, at i jorde med høje Cut var en relativt stor del af Cu ekstraherbart med svag HCl, pH 3-4.

DTPA ekstraherede mindre Cu end EDTA. DTPA, som var bufferet til 7,3, opløser ingen af de ved høje Rt okkluderede Cu-hydroxider (1). Derfor ekstraheredes mindre Cu fra jordene med de højeste Rt end fra de mere sure jorde. Rt var åbenbart den mest afgørende faktor for fastlæg-

Tabel 4. Tekstur, Rt og CEC i sand og lerjord anvendt til Cu-belastningsforsøg.
Texture, Rt and CEC in sand and clay soil used for Cu-application experiment.

| | Ler Clay % | Silt Silt % | Finsand Fine sand % | Grovsand Coarse sand % | Humus Humic % | Rt pH CaCl ₂ | CEC Mækv./100 g jord meq./100 g soil |
|----------|------------------|-------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------|-------------------------------|--|
| Sandjord | 3,8 | 3,7 | 20,2 | 70,4 | 1,9 | 5,7 | 4,7 |
| Lerjord | 9,4 | 11,0 | 36,1 | 41,5 | 2,0 | 7,4 | 8,3 |

Table 5. Ekstraktion af Cu fra jord tilført Cu sammen med handelsgødning eller gylle.
Extraction of Cu from soils added Cu mixed with fertilizer or liquid manure.

| Tilsat ppm Cu/Sammen med <i>Added ppm Cu/Combined with</i> | Sandjord <i>Sandy soil</i> | | Lerjord <i>Clay soil</i> | |
|---|---|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| | Handelsgødning <i>Fertilizer</i> | Gylle <i>Liquid manure</i> | Handelsgødning <i>Fertilizer</i> | Gylle <i>Liquid manure</i> |
| | ppm Cu ekstraheret med EDTA <i>extracted with EDTA</i> | | | |
| 0 | 2,0 | 1,9 | 2,2 | 2,0 |
| 2 | 3,4 | 3,4 | 3,7 | 3,8 |
| 4 | 4,2 | 4,7 | 5,1 | 5,7 |
| 10 | 8,9 | 9,3 | 11,3 | 11,8 |
| 20 | 16,4 | 16,4 | 18,1 | 19,0 |
| 40 | 33,8 | 33,1 | 36,1 | 37,6 |
| 80 | 68,6 | 62,4 | 68,4 | 68,8 |
| | ppm Cu ekstraheret med DTPA <i>extracted with DTPA</i> | | | |
| 0 | 1,2 | 1,0 | 0,8 | 0,7 |
| 2 | 2,1 | 2,4 | 1,0 | 1,2 |
| 4 | 3,1 | 3,3 | 1,9 | 1,9 |
| 10 | 5,9 | 6,1 | 4,3 | 3,4 |
| 20 | 11,1 | 14,1 | 7,7 | 6,6 |
| 40 | 27,4 | 24,0 | 16,7 | 13,9 |
| 80 | 46,9 | 48,2 | 37,8 | 41,7 |

gelsen af Cu over for DTPA. Der fandtes ingen sammenhæng mellem jordenes tekstur og Cu-bindingsevne.

Cu-jordanalysetilene blev sammenlignet for en sandjord og en lerjord efter tilførsel af store mængder Cu sammen med henholdsvis handelsgødning eller gylle. Tabel 4 viser tekstur, Rt og CEC for de anvendte jorde. I tabel 5 er vist analyseresultaterne ved ekstraktion med EDTA og DTPA. Der fandtes ingen forskelle i de ekstraherede Cu-mængder, hvad enten Cu var tilført sammen med handelsgødning eller gylle. Ved ekstraktion med DTPA fandtes Cu at være mindre opløseligt i lerjord med et højt Rt end i sandjord med et lavt Rt.

Konklusion

Cu-bindingen i forskellige jordtyper over for ekstraktionsmidler, som danner kompleksforbindelser med Cu er især bestemt af jordenes Rt. I sure jorde er fastlæggelsen mindre end i neutrale og basiske. Der kunne ikke påvises forskelle i Cu-

bindingen for jorde med forskellig tekstur og CEC. Bindingen af Cu var den samme, hvad enten jorden var tilført Cu sammen med handelsgødning eller med gylle.

Litteratur

1. *American Society of Agronomy* 1982. Methods of soil analysis. Part 2, 323-334.
2. *Assaad, Faiz, F. & Nielsen, J. Dissing* 1984. A thermodynamic approach for copper adsorption on some Danish arable soils. *Acta Agric. Scand.* 34, 377-385.
3. *Lamm, C. G.* 1971. Det danske jordarkiv. Tidsskr. Planteavl 75, 703-720.
4. *Landbrugsministeriet* 1972. Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser. Landbrugsministeriet, København III nr. 1-24.
5. *Lindsay, W. L. & Norwell, A. W.* 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am.* 421-428.
6. *Nielsen, J. Dissing* 1983. Gradient elution of soil columns. *Tidsskr. Planteavl* 87, 129-140.

Manuskript modtaget den 24. februar 1986.