

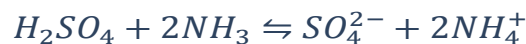
## Appendix D: Introduktion til pH

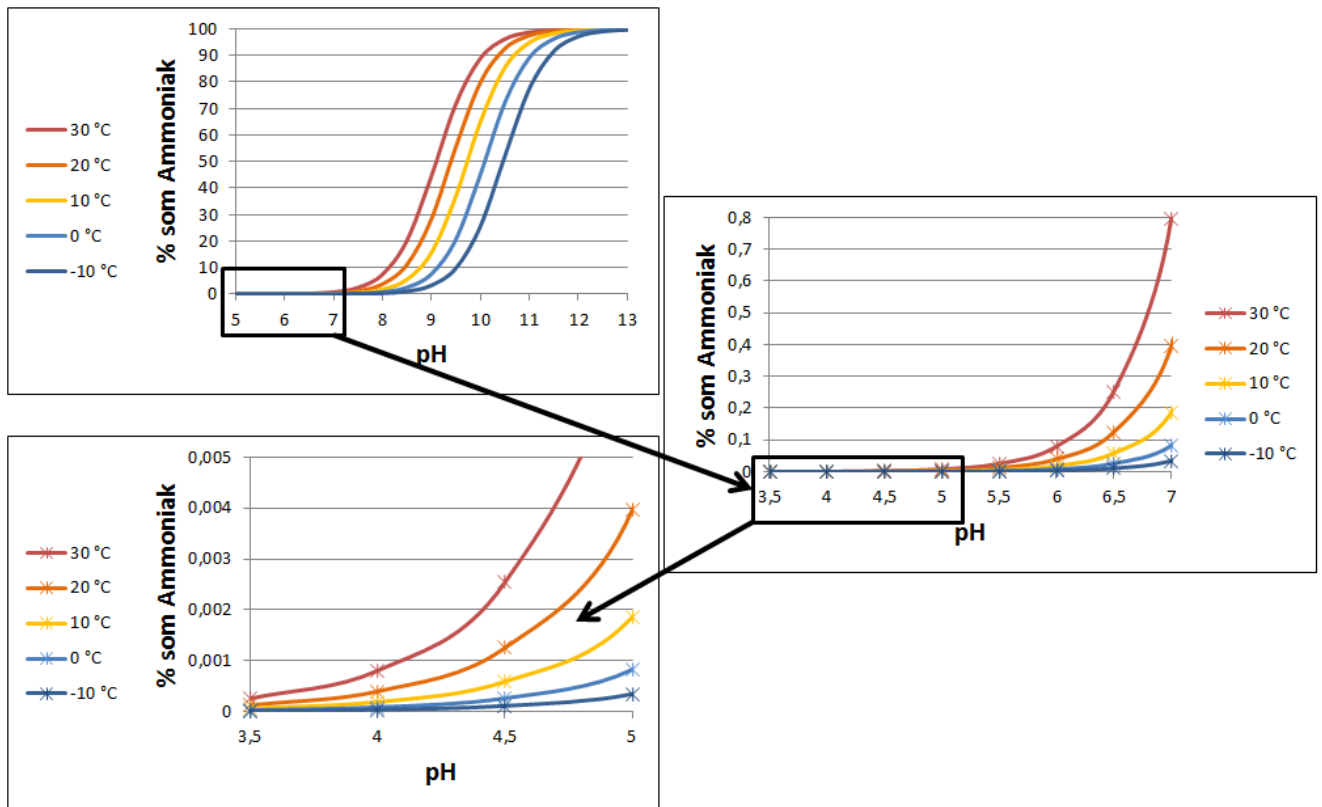
Landbruget har længe haft problemer med ammoniak emission i stalden, tanken og i marken. Der er basalt set to faktorer der spiller ind i hvor stor emissionen er, pH i gyllen og vejret på udlæggelses dagen, for de fleste store bedrifter er vejret en uundgåelig faktor, men pH kan manipuleres med for at reducere ammoniak emissionen. For problemet med pH i gylle er at den er for høj, og skal sænkes for at begrænse emissionen. Den ammoniak der forsvinder, er et problem for miljøet og for udbytterne i marken. Miljøet har ikke brug for den ekstra kvælstof og planterne i marken mangler ofte den forsvundne ammoniak. Ammoniak emission påvirker altså udbyttet og naturen negativt. En korrekt styring af pH i såvel jorden som gylle, har derfor stor betydning for en optimal produktion.

I de følgende vil vi give en introduktion til begrebet pH-styring. I den forbindelse præsenteres forskellige problemstillinger, som er forbundet med styring af pH i både jorden og gyllen, samt forslag til hvordan disse problemer kan løses

### Hvad er en syre?

En **syre** er en forbindelse der kan frigive et hydrogen ion ( $H^+$ ). Svovlsyre ( $H_2SO_4$ ) er hermed klassificeret som en syre. Svovlsyre er en stærk syre, ikke alene fordi den kan frigive 2 hydrogen ioner ( $2H^+$ ), men fordi den er meget villig til at give afkald på dem begge. Det er vigtigt at forstå at pH er en ligevægt, observer nedenstående reaktion, selv om reaktionen vil hælde stærkt mod højre, vil der altid være en forsvindende lille smule  $H_2SO_4$  tilbage i væsken, observer herefter ammoniak/ammonium ligevægten.

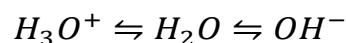




Lige meget om pH er høj eller lav vil både ammoniak og ammonium altid være til stede i væsken.

### Base og syre i ligevægt

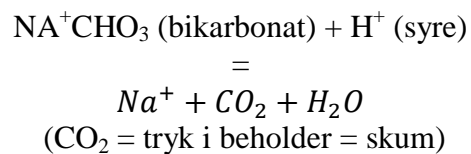
En **base** er en forbindelse, der kan fraspalte en hydroxid ion ( $\text{OH}^-$ ). Hvis en **Syre** ( $\text{H}^+$ ) reagerer med en **base** ( $\text{OH}^-$ ) får vi vand ( $\text{H}_2\text{O}$ ) som er neutral. Men tilsætter vi mere syre end base får vi ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) og hvis mere base ( $\text{OH}^-$ ). Altså er vand i en ligevægt ligesom svovlsyre, ammoniak og alt andet.



Men i en opløsning som fx gylle, er der meget mere end vand. For ikke at skrive side op og ned om indholdet i gylle vil vi koncentrere os om de mest almindelige buffere i gylle.

### Gyllens bufferkapacitet

En buffer er en substans der er i stand til at holde pH konstant og det der angiver om den er stærk eller svag er ofte mængden, samt reaktionshastigheden som er dets evne til, at modstå enten stigning eller fald i pH over tid. En buffer er altså alle de processer der forbruger  $\text{H}^+$  ved tilsætning af syre, eller  $\text{OH}^-$  ved base. En sådan buffer er fx ammoniak, ammoniak kan optage et hydrogen ion og blive til ammonium. En anden buffer i gyllen er bikarbonat. Bikarbonat er et problem ved forsurening, fordi ved tilsætning af syre deles den op og frigiver  $\text{CO}_2$ .



CO<sub>2</sub> er et stort problem fordi den er meget svært opløselig i vand, altså vil den boble meget kraftigt ud af gyllen. Og da gyllen indeholder meget protein vil den CO<sub>2</sub> der bobler ud af gyllen forme bobler som kan udvide væskens volumen op mod 2-3 gange.

## Hvad er pH?

Indtil nu er der blevet skrevet en masse om hvordan der er en ligevægt og hvordan denne ligevægt er afhængig af pH. Men hvad er pH? pH er et mål for balancen mellem frie sure hydrogen ioner (H<sup>+</sup>) og basiske hydroxid ioner (OH<sup>-</sup>), altså (H<sup>+</sup>) og (OH<sup>-</sup>) der ikke reagerer med noget.

Ved stigende koncentration af H<sup>+</sup> ioner bliver der en overflod i forhold til OH<sup>-</sup> hvorved opløsningen fremstår sur (lav pH).

Ved stigende koncentration af OH<sup>-</sup> ioner bliver der en overflod i forhold til H<sup>+</sup> hvorved opløsningen fremstår basisk (høj pH)

pH betyder logaritmen af H<sup>+</sup>, ligeledes kunne det hedde pOH, men pH er oftest brugt. Da det er en logaritmisk skala betyder det at fx pH 6 indeholder 10 gange så mange H<sup>+</sup> som pH 7, og pH 5 indeholder 100 gange så mange H<sup>+</sup> som pH 7.

En opløsnings pH kan være mellem 0 (meget sur) og 14 (meget basisk). En neutral opløsning har pH = 7 (lige mange H<sup>+</sup> ioner og OH<sup>-</sup> ioner).

## Måling af pH

pH kan måles kemisk med farveskiftende papir, det skal siges at denne metode kun er god til klare væsker og ikke til gylle. Og så kan pH måles elektronisk, måden den bliver målt på er fabrikshemmeligheder for de forskellige pH sensorer, men den generelle metode er at man bruger en tynd glas membran, med små huller i hvor der kun lige er plads til H<sup>+</sup>, når H<sup>+</sup> sidder i den plads kan der trækkes en strøm hen over glasset, jo flere H<sup>+</sup> jo større spænding.

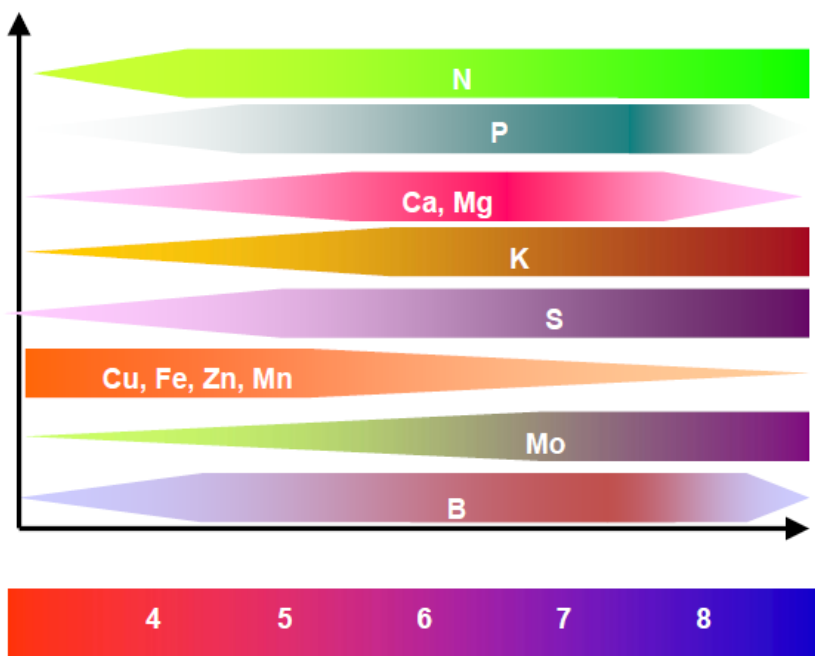
En sådan sensor anvendes af SyreN systemet. Her måles pH med et pH-meter og et elektrodesystem, der måler opløsningens spænding (volt) som ved hjælp af nogle formler omregnes til koncentrationen af syre (H<sup>+</sup>).

## pH og tilgængelighed af næringsstoffer

Det periodiske system indeholder 118 elementer, hvoraf 92 kan findes i naturen. Af de 92 er 14 essentielle næringsstoffer for planter, det vil sige at de ikke kan

fungere uden. De essentielle næringsstoffer er oftest delt op i to grupper inddelt efter planternes mængde behov. Dem som planterne har mest brug for (makronæringsstofferne) er "N, P, K, Mg, Ca og S", og dem som de har brug for i mindre mængder (mikronæringsstofferne) er "Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, B, Cl og (Ni)".

Er et af disse næringsstoffer manglende i marken, vil man kunne observere alt fra lavere udbytte til døende planter. I Danmark som er et gammelt landbrugsland, ser man typisk ikke at nogle af disse næringsstoffer mangler i jorden, men at de til gengæld er utilgængelige i jorden (med undtagelse af N og S der let udvaskes). Her er det nemlig at pH værdien har en stor betydning, for uafhængigt af hinanden skifter de enkelte næringsstoffer opløselighed i jorden alt efter pH. Fe, Mn, Cu og Zn bliver lettere tilgængelige i jorden ved lavere pH, hvor K, S, Ca, Mg og Mo bliver lettere tilgængelige for planterne ved højere pH. Derfor er det at jordens pH skal holdes indenfor et "optimalt vindue" hvor alle næringsstofferne er tilgængelige for planterne (se billede herunder).



Figuren viser næringsstoffernes opløselighed ved forskellige pH-niveauer. Brede områder illustrerer stor opløselighed, hvorimod smalle områder illustrerer lille opløselighed. Figuren betragtes som et af de væsentligste principper indenfor pH-styring.

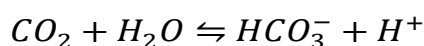
Det var teorien bag opløseligheden af næringsstoffer, men i praksis er det sådan at det ikke er jordens pH der er altafgørende, for planterne har i et mindre omfang udviklet evnen til at kompensere for en lav eller høj pH i jorden. Hvis planten fx mangler P, så vil den udsende organiske syre for at sænke pH i rodzonen og på den måde ændre på opløseligheden af næringsstofferne. I Danmark døjer i oftest med Cu, Fe, Mn og P mangel, disse kan lettere optages af planten hvis pH sænkes, og her kan vi hjælpe planterne på vej ved at give dem ammonium kvælstof. Når en plante optager ammonium vil den reducere

ammonium til ammoniak og udskille syre, altså vil planten der hvor den optager ammonium naturligt sænke pH lokalt og frigive næringsstoffer.

Da planterne typisk forsurer jorden anbefales det at måle pH i jorden mindst en gang om året. Derved fås et billede af om pH er stabil, faldende eller stigende. Man kan ud fra resultatet tage sine forholdsregler og ændre på gødningsplanernes sammensætning således, at den optimale pH opretholdes.

### **Rodånding og pH-værdi**

Planter optager CO<sub>2</sub> til at producere sukker og frigiver O<sub>2</sub>, dette kaldes for fotosyntese og forgår om dagen. Men ligesom når vi nedbryder sukker underforbrug af O<sub>2</sub> og udånder CO<sub>2</sub>, kaldet for respiration, gør planten også det samme, bortset fra at vi spiser planten for at få sukkeret, og planten laver dem selv. Da ilt er vigtigt for planternes respiration, sendes ilt også ned i roden af planten for at den kan leve. Plantens rod ånder døgnet rundt og åndingsprocessen resulterer i dannelsen af CO<sub>2</sub> og vand som reagerer med hinanden således:



Den kontinuerlige rodånding producerer således H<sup>+</sup> ioner, hvorved vækstmediets pH-værdi forskydes mod et surere pH. I praksis korrigeres der i udgangspunktet for dette ved kalkning af jorden. Anvendelse af Svovlsyre til forsuring af gyllen vil også resultere i et beskedent behov for kalkning. Dette er ved 1 liter svovlsyre estimeret til 1 Kg kalk.

### **Forsuret gylle og ammonium**

I processen hvor ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) omdannes til nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) forbruges der ilt. Det er derfor meget vigtigt ved anvendelse af ammoniumgødning, at jorden har mulighed for at optage ilt samtidig med at der gødes med ammonium. Hvis der kort efter at gyllen er sunket ned i jorden kommer et kraftigt regnvejr, kan det ske det at vandet på overfladen lukker af for ilt til planternes rødder. Dette kan i uheldigste fald resultere i at planternes rødder kommer til at mangle ilt og som konsekvens af vedvarende ilt mangel får reduceret vækst eller død til følge. Jordens temperatur vil have indflydelse på nitrifikationens hastighed. Dette skyldes, at aktiviteten af mikroorganismene påvirkes af temperaturen. Jo lavere temperatur jo lavere mikrobiel aktivitet, hvilket igen medfører en reduktion i omsætningen.

Det er derfor tilrådeligt ikke at anvende forsuring af gylle kort før der forventes kraftigt regnvejr med vedvarende vandmættet jord.

## **pH og gylle**

I forbindelse med pH-styring må man starte med at vurdere gyllens pH værdi og behov for sænkning af pH. Der er flere forskellige måleapparater og der kan også tages en gylleprøve som sendes til laboratorium med ønske om prøve på PH værdi såvel som forskellige næringsstoffer. Da gyllens bufferkapacitet også vil have stor indflydelse på styring af pH, kan man bede laboratoriet om at foretage en titreringsprøve, hvor der tilsættes syre og mængden af syre der er behov for til sænkning til en bestemt værdi identificeres.

## **Regnvand og grundvand**

I det meste af Danmark og det sydlige Sverige er grundvandet kalkholdigt med en pH-værdi = 7.0-7.5. Dette vand har et naturligt indhold af bikarbonat, som kan variere mellem 50-400 ppm. Bikarbonat fungerer som en basisk buffer og må neutraliseres førend at vandets pH kan reduceres.

Først når gyllens pH buffer er forsynet med hydrogen ioner ( $H^+$ ), vil gyllens pH reduceres drastisk som respons på yderligere tilsætning af syre.

Balancen mellem mængde af syre og pH sænkning er stærkt variabel mellem forskellig gylle typer som følge af indholdet af bikarbonat og naturlig pH værdi. Normalt nås en pH sænkning til ca. pH 6 med 1.5 til 2 liter 96% svovlsyre, men variationen kan gå fra 0.5 til 4 liter syre afhængig af indholdet af bikarbonat og naturlig pH værdi.

Regnvand kan som udgangspunkt betragtes som værende surt pH 6,5. Men pH i regnvand svinger fra 4,5 til 7,5, og afhænger af hvor mange partikler der kommer med regnen. Regnvand i efteråret og vinter er basisk fordi det regner meget, hvorimod regnvand om sommeren er sur fordi det regner mindre.

## **Styring af pH med syre**

Alle typer syre anvendes til at sænke pH, men reelt er der ikke noget alternativ til svovlsyre. Dette skyldes at svovlsyre er den eneste syre der effektivt kan frigive 2 hydrogen ioner og er dermed 70% bedre til at forsure end den nærmeste konkurrerende syre. Dertil kommer at prisen pr. liter svovlsyre er langt billigere end andre syre, da den svovl der anvendes er et spildprodukt fra olieindustrien og kobberindustrien. Prisen på svovlsyre er derfor ofte et udtryk for logistik og håndteringsomkostninger, mere end materiale- og produktionsomkostninger. Dertil er det muligt at koncentrere svovlsyre i væskeform til 96%, hvilket gør det rationelt at transporterer over længere afstande.

## **Svovlsyre som gødning**

Siden der i 1980'erne blev indført en effektiv røgrensning i kulfyret kraftværker i Europa, har der været behov for at tilsætte svovl til alle afgrøder igennem gødning. Et stort antal firmaer tilbyder et NS eller NPKS granulat til spredning igennem handelsgødning. Det er derfor også normalt at der ved anvendelse af gylle, eftergødes med en handelsgødning for at kompensere for den manglende svovl i gyllen.

Mængden af svovl i svovlsyre er 570 g pr liter, og den har efter at den blandes i gylle den samme kemiske formel som i handelsgødning –  $\text{SO}_4^{2-}$  = sulfat. Svovlsyre er derfor et velegnet gødningsmiddel til svovl og det er tilmed den billigste kilde til svovl som gødningsmiddel.

Ved at anvende svovlsyre til at reducerer pH, vil man i de fleste tilfælde automatisk tilsætte den mængde svovl som planterne har behov for. Det kan ofte forekomme at en pH sænkning til pH 6 har fundet sted før end den nødvendige mængde svovl er tildelt. Erfaringer med anvendelse af svovl som gødning på et større areal blev afprøvet i 2010 med meget gode resultater

### Uddrag af markbog fra Gamst maskinstation – periode 14.04 – 05.06

Dato	Sted	Liter	Gylle M3/Ha	Gylle l alt	Ha	Liter Ha	pH før	pH efter	Type gylle
14.04	Asger	352	25	335	13,4	1	7.1	5.3	Kvæg
14.04	Mark 15	179	25	102	4.1	1.7	7.4	6.3	Slagtesvin
14.04	Mark 19	38	15	18	1.2	2.1	7.4	6.3	Slagtesvin
15.04	Mark 19	159	15	85	5.7	1.9	7.2	6.1	Slagtesvin
15.04	Mark 31	141	20	92	4.6	1.5	7.4	6.1	Slagtesvin
17.04	Mark 102	394	25	370	14.8	1	7.5	6.3	Kvæg
17.04	Mark 105,2	225	15	118	7.9	1.9	6.6	4.9	Kvæg
20.04	Mark 116+117	423	26	254	9.8	1.6	7.3	6.3	So gylle
20.04	Mark 115	278	26	202	7.8	1.4	7.3	6.3	So gylle
21.04	Mark 81,2	62	20	24	1.2	2.6	7.4	6.2	Slagtesvin
23.04	Mark 36	250	15	115	7.7	2.1	7.5	6.1	Slagtesvin
05.05	Asger	308	25	425	17.0	1.4	7.2	5.2	Kvæg
06.05	Mark 59	296	34	326	9.6	0.9	6.9	5.9	Kvæg
06.05	Mark 56	180	34	173	5.1	1	6.9	5.9	Kvæg
06.05	Mark 56	131	30	120	4	1.1	7.5	6.3	Slagtesvin
06.05	Mark 57	26	30	22	0.73	1.2	7.5	6.3	Slagtesvin
03.06	Leif	587	35	910	26	0.6	6.5	5.8	Kvæg
04.06	Thomas	828	35	1169	33.4	0.7	7	6	Kvæg
05.06	Benny	787	35	1140	38	0.7	6.7	6	Kvæg
05.06	Niels Jørgen	244	30	480	16	0.5	6.1	5.4	Kvæg

I ovenstående tabel, har mængden af syre været bestemt af afgrøden som gyllen blev bragt ud på. Som det ses i tabellen, er den opnåede sænkning af pH meget tæt på den anbefalede pH 6 eller derunder og der vil således i langt de fleste tilfælde være en meget god overensstemmelse mellem sænkning af pH værdi og gødskning med svovl. Man skal dog også være opmærksom på at der kan opstå situationer hvor det er nødvendigt at sænke pH længere ned end pH 6, hvis der skal tilføres den nødvendige mængde svovl som planterne har behov for, ligesom det kan være nødvendigt at tilsætte mere svovlsyre end det er nødvendigt for planterne, for at den nødvendige pH sænkning finder sted. Nedenstående ses et skema med forskellige afgrøder og deres behov for svovl i kg pr. Ha. Denne er omregnet til svovlsyre mængde pr. m<sup>3</sup> gylle ved typiske doseringsniveauer for de pågældende afgrøder. Det understreges at tallene er vejledende og at der således skal foretages en vurdering ud fra den aktuelle situation hvor svovlsyre anvendes som svovlgødningsmiddel.



Pr. Hektar	Vinterhvede, vinterbyg, vinterrug, triticale		Vinterraps	
	Lerjord	Sandjord	Lerjord	Sandjord
Ton gylle:	15 Kg svovl	10 Kg svovl	40 Kg svovl	30 Kg svovl
10	2,6L	1,7L	6,9L	5,2L
15	1,7L	1,2L	4,6L	3,5L
20	1,3L	0,9L	3,5L	2,6L
25	1,0L	0,7L	2,8L	2,1L
30	0,9L	0,6L	2,3L	1,7L
35	0,7L	0,5L	2,0L	1,5L
40	0,6L	0,4L	1,7L	1,3L
45	0,6L	0,4L	1,5L	1,2L
50	0,5L	0,3L	1,4L	1,0L

### **Svovlsyre er farlig**

Svovlsyre er en af de stærkeste syre vi kender. Svovlsyre skal behandles med den yderste respekt. På samme måde som base, reagerer den menneskelige hud omgående og meget stærkt på kontakt med syre. Dette betyder brandvabler og ved længere tids kontakt, tillige dybe kødsår. Syre kan hurtigt neutraliseres med vand, men enhver direkte kontakt med svovlsyre vil resulterer i skader. Det er derfor af yderste vigtighed at sikkerhedsregler og forskrifter i brugsanvisningen tages meget alvorligt da kontakt er meget farligt tillige meget smertefuldt.