

B.V.H.

BIBLIOTHEEK
INSTITUUT VOOR
BODEMVRUCHTBAARHEID
GRONINGEN

SEPARAAT
No. 15201

637.161 : 631.811.94 : (1957) :
631.416.87.1

MANGAANGEBREK IN NEDERLAND

A. J. DE GROOT
Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Groningen

Mangaangebrek in Nederland

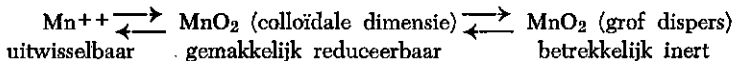
A. J. DE GROOT

Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Groningen

1 INLEIDING

Mangaangebrek is in de Nederlandse landbouw een veel voorkomend verschijnsel. In verband met de maatregelen die tegen de ziekte worden getroffen, is het gewenst over methoden te beschikken om de grond ten aanzien van de mangaantoeestand van het gewas te karakteriseren. Mangaangebrek bij granen en bieten wordt in vele gevallen bestreden, nadat te velde de verschijnselen visueel zijn waargenomen. Landbouwkundig onderzoek over de juiste tijd van bespuitingen met mangaansulfaat, waarbij het volgens HENKENS (1956) nodig is vlak voor of tijdens het verschijnen van de gebrekssymptomen de behandeling uit te voeren, rechtvaardigen een nadere studie van de mangaanhuishouding van onze cultuurgronden.

Een absoluut tekort aan mangaan wordt in onze gronden niet aangetroffen. Het optreden van gebrek hangt derhalve samen met de vastlegging tot of de aanwezigheid van voor het gewas niet beschikbare verbindingen. LEEPER (1940, 1947) formuleerde de mangaantoeestand van de grond als een dynamisch oxydatie-reductiesysteem, waarin de volgende mangaanverbindingen in onderling evenwicht verkeren:



Onder MnO_2 worden hier verbindingen in alle verhoudingen van MnO tot MnO_2 verstaan. De gemakkelijk reduceerbare oxyden zijn in de eerste plaats van de meer inerte bestanddelen te onderscheiden door het oppervlak per gewichtseenheid mangaan. In hoeverre dit oppervlak kan variëren door omhulling van grotere of kleinere bodemdeeltjes met mangaanoxyden of door het bestaan van concreties van de oxyden van variërende grootte, wordt thans door ons onderzocht. Een tweede belangrijke factor ten aanzien van de reduceerbaarheid is de rangschikking van de mangaanatomyden binnen het kristalrooster. Het verouderen van mangaanoxyden geschiedt in de richting van een grotere ordening, waardoor de oxyden minder gemakkelijk te reduceren zijn. In de normale bouwvoor wordt de ligging van het oxydatie-reductie-evenwicht beheerst door de redox-potentiaal en de pH van het milieu. Verlaging van de redox-potentiaal verschuift het evenwicht naar links, terwijl verlaging van de pH eveneens het ontstaan van tweewaardig mangaan bevordert.

Volgens PIPER (1930) zou alleen het uitwisselbare mangaan voor de planten beschikbaar zijn en de hoeveelheid van dit mangaan bepalend zijn voor het optreden van mangaangebrek. LEEPER is daarentegen van oordeel, dat de plant

weliswaar het mangaan in zijn tweewaardige vorm opneemt, doch dat bij onttrekking van uitwisselbaar mangaan het evenwicht wordt hersteld door reductie van MnO_2 . Hierdoor zou de mate van aanwezigheid van reduceerbare oxyden mede bepalend zijn voor het al of niet optreden van het gebrek.

Het door LEEPER geformuleerde evenwicht is beperkt tot de anorganische mangaanverbindingen. De tweewaardige mangaan-ionen zijn echter onder bepaalde omstandigheden in staat om chelate (niet geïoniseerde) verbindingen aan te gaan met ontledingsprodukten van de organische stof. Hoewel de mate waarin dit kan plaatsvinden, en een nauwkeurige beschrijving van de reactieomstandigheden nog onvoldoende bekend zijn, moet men zich van dit verschijnsel rekenschap geven bij de waarneming dat toediening of aanwezigheid van organische stof de mangaanvoorziening van de gewassen in het algemeen ongunstig beïnvloedt. Zo constateerden HUDIG en MEYER (1919) dat bij toevoeging van organisch materiaal aan zandcultures ernstige symptomen van mangaangebrek ontstonden. Het scheuren van grasland bevordert in het algemeen het gebrek. Dat verder hoeveelheid en aard van de organische stof de mangaanvoorziening nadelig beïnvloeden, zal blijken uit het hieronder te beschrijven onderzoek.

Het optreden van mangaangebrek houdt nauw verband met de pH van de grond. Uit praktijkwaarnemingen blijkt, dat het gebrek kan optreden van het zwak zure tot in het alkalische gebied. De instelling van het evenwicht tussen tweewaardig mangaan en de hogere oxyden in afhankelijkheid van de pH speelt hierbij een rol. Het is momenteel nog niet te overzien in hoeverre de door GERRETSEN (1936) aangetoonde oxydatie van het tweewaardige mangaan door microorganismen in het pH-traject 6,3–7,8 mede verantwoordelijk is voor het optreden van het gebrek.

Ten aanzien van de pH kunnen we het optreden van het gebrek in ons land naar twee categorieën van gronden onderscheiden, nl.:

- 1 koolzure-kalkhoudende zavel- en kleigronden, waar de natuurlijke pH van de grond binnen het traject valt waarin mangaangebrek kan optreden,
- 2 diluviale zandgronden, die van nature een lage pH hebben en waar mangaangebrek door overkalking plaatselijk kan optreden.

In dit artikel worden deze groepen, waarvan de eerste naar omvang van het gebrek belangrijk is en de laatste slechts van incidentele betekenis, apart onderscheiden.

2 METHODEN VAN ONDERZOEK

Voorzover het monsters van landbouwgronden betrof, werden deze als ziek of gezond gekarakteriseerd naar gelang het hierop verbouwde gewas wel of niet visueel waarneembare verschijnselen van mangaangebrek vertoonde. De monsters werden te velde tot een diepte van 20 cm over meer of minder grote oppervlakten genomen.

Van de in het schema van LEEPER voorkomende mangaanvormen werd het uitwisselbare mangaan bepaald door extractie van de grond met een oplossing van 1 N ammoniumacetaat. Om technische redenen werd het reduceerbare mangaan direct in de grond bepaald, zonder eerst de uitwisselbare vorm te verwijderen, door aan de ammoniumacetaatoplossing 0,2% hydrochinon als

reducerend reagens toe te voegen. Daar de gehalten aan reduceerbaar mangaan van een veel hogere orde van grootte zijn dan het uitwisselbare mangaan, bleek deze werkwijze verantwoord. Het mangaan in de extracten werd in beide gevallen geanalyseerd volgens de formaldoximemethode van KNIPHORST (1946).

De bruikbaarheid van de bepaling van uitwisselbaar en reduceerbaar mangaan werd in 1952 beproefd op tien veldjes met bieten, verspreid over het zand- en zavelgebied van de Wieringermeer. De slibgehalten varieerden van 3 tot 17%, terwijl de gehalten aan organische stof in alle gevallen kleiner waren dan 2%. De pH-water was ± 8 .

De gehalten aan uitwisselbaar mangaan bleken in de loop van het seizoen aan sterke schommelingen onderhevig te zijn. Tevens bleek geen verband te bestaan tussen de gehalten aan uitwisselbaar mangaan en de optredende gebreksverschijnselen, zodat de bepaling van dit mangaan voor de verklaring van het gebrek geen zin heeft.

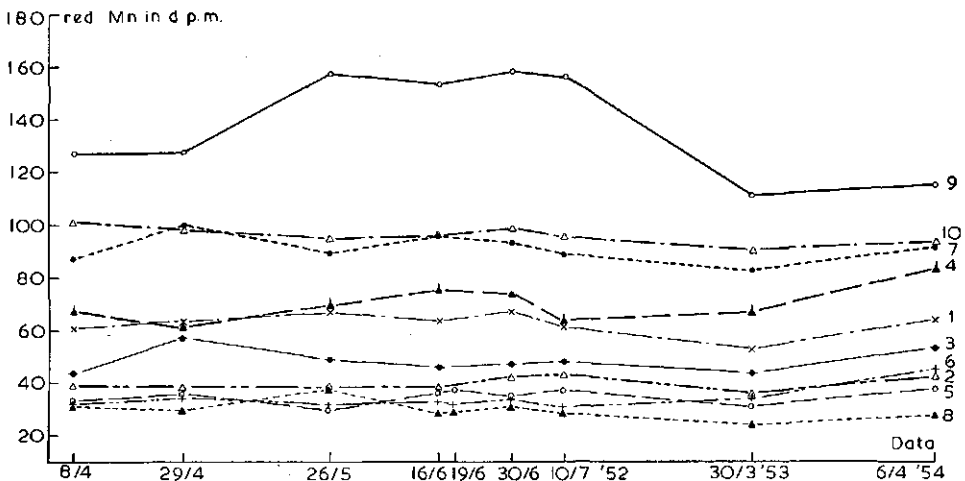


FIG. 1. VERANDERINGEN IN HET GEHALTE AAN REDUCEERBAAR MANGAAN IN ENIGE WIERINGERMEERGRONDEN.

In tegenstelling met het uitwisselbare mangaan zijn de gehalten aan reduceerbaar mangaan, zoals weergegeven in fig. 1, in de loop van het seizoen vrij constant, hetgeen ook het geval is over de jaren 1953 en 1954. Uit waarnemingen aan de bieten bleek mangaangebrek in ernstige mate op te treden op de veldjes 5, 6 en 8, in mindere mate op 2 en 3, terwijl op 1 een lichte aantasting voorkwam. De overige veldjes bleven gezond. Op grond van deze figuur zou dus bij bieten het gebrek verwacht kunnen worden, indien het gehalte aan reduceerbaar mangaan kleiner dan 70 d.p.m. (delen per miljoen) is. De beoordeling van de in 1953 op de veldjes verbouwde gewassen, voorzover het granen betrof, was hiermede in overeenstemming. Voor een enquête naar de landbouwkundige mangaantoestand van onze cultuurgronden werd dan ook in eerste instantie gebruik gemaakt van de bepaling van het reduceerbare mangaan.

3 BESCHIKBAARHEID VAN MANGAAN IN VERSCHILLENDE GEBIEDEN

a Zavel- en kleigronden van mariene herkomst

In 1953 en 1954 werd een uitvoerige bemonstering uitgevoerd in N.-Groningen, de Wieringermeer, Anna-Paulownapolder, de Haarlemmermeer, de Legmeer, het noorden van Zuid-Holland, de Hoekse Waard en Zeeuws-Vlaanderen, waarbij zieke en gezonde percelen bieten en granen (gerst, haver, rogge, tarwe) werden bemonsterd. De gehalten aan reduceerbaar mangaan in vergelijking met de humusgehalten zijn voor deze gronden weergegeven in fig. 2. Bij humusgehalten $< 2\frac{1}{2}\%$ waren de gewassen ziek bij aanwezigheid van minder dan 60 d.p.m. reduceerbaar mangaan en uiterlijk gezond bij mangaangehalten > 70 d.p.m. Bij hogere gehalten aan organische stof zijn ten minste 100 d.p.m. mangaan nodig voor een gewas zonder gebrekssymptomen, hoewel de verschijnselen ook boven deze grens nog kunnen optreden. Bij de gegeven indeling naar zieke en gezonde gewassen kon geen verschil in reactie tussen bieten en granen worden geconstateerd.

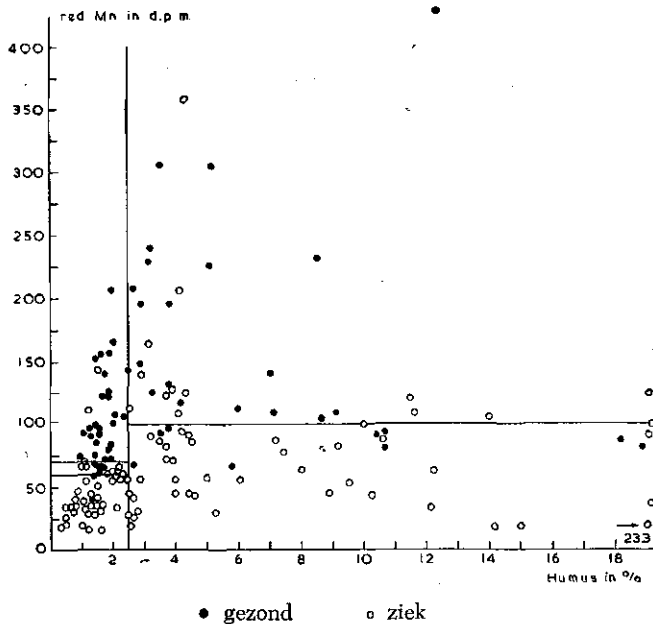


FIG. 2 ONDERSCHIEDING VAN ZIEKE EN GEZONDE ZAVEL- EN KLEIGRONDEN TEN AANZIEN VAN MANGAAN. (BIETEN EN GRANEN).

Bij de beoordeling van de mangaantoeestand van de grond speelt het organische-stofgehalte dus een belangrijke rol. De ongunstige invloed van de humus op de mangaanhuishouding, die mogelijk verband houdt met de vorming van voor de plant niet beschikbare mangaanchelaten wordt nader onderzocht.

Bij bestudering van 93 koolzure-kalkhoudende monsters met hoge pH en organische stofgehalten $< 2\frac{1}{2}\%$ uit de ruilverkaveling Godlinze viel het op, dat een verband bestond tussen de gehalten aan slib en reduceerbaar mangaan. Het gehalte aan reduceerbaar mangaan was in alle gevallen groter dan 85 d.p.m. In overeenstemming met de conclusies uit fig. 2 komt mangaangebrek op deze gronden niet voor.

De gevonden positieve correlatie tussen mangaan en slib was aanleiding om

ook in een aantal van de overige zavel- en kleigronden de mate van samenhang tussen slib en mangaan te onderzoeken. De resultaten hiervan zijn weergegeven in fig. 3, waarbij alleen voor de N.O.P. de analyseresultaten zijn getekend. Hieruit volgt dus, dat in een aantal gebieden bij een gegeven slibgehalte gemiddeld een bepaald gehalte aan reduceerbaar mangaan aanwezig is. In verband met onze gevolgtrekkingen uit fig. 2 wordt hierdoor de praktische ervaring duidelijk, dat mangaangebrek, althans bij mariene afzettingen, in het bijzonder op de lichte gronden optreedt.

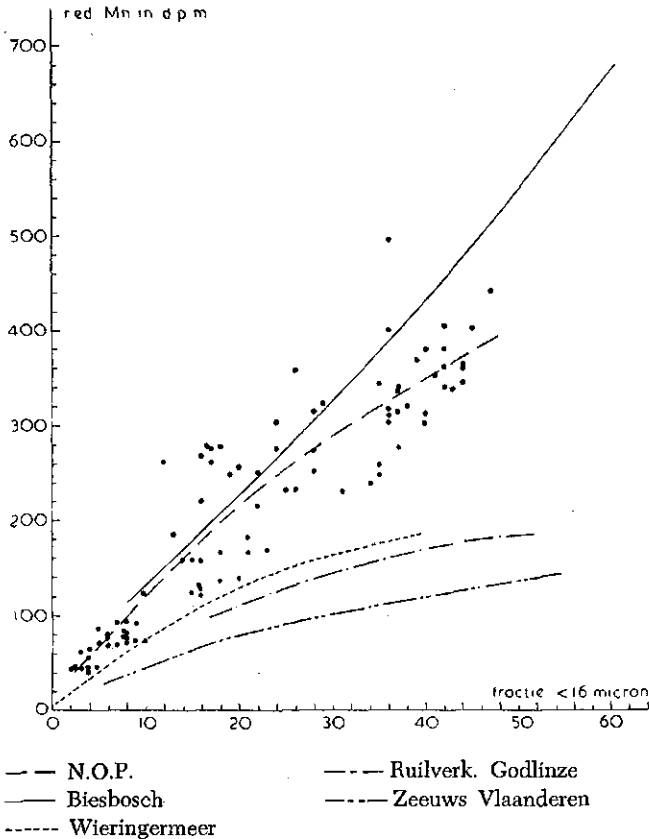


FIG. 3 VERBAND TUSSEN MANGAANGEHALTE EN ZWAARTE VAN DE GROND.

Opvallend is het verschil in mangaangehalte van de mariene sedimenten enerzijds en de N.O.P.- en estuariumgronden (Biesbosch) anderzijds. Merkwaardig is in dit opzicht, dat in de N.O.P.- en estuariumgronden, ondanks hun sterk verhoogd gehalte aan reduceerbaar mangaan, het gebrek het sterkst optreedt.

b N.O.P.- en estuariumgronden

In tegenstelling met de mariene sedimenten is het in deze gebieden niet mogelijk om zieke en gezonde grond te onderscheiden door middel van de gehalten aan reduceerbaar mangaan en organische stof. Voor bieten in de N.O.P. is dit weergegeven in fig. 4. Het mangaangebrek blijkt hier ook na-

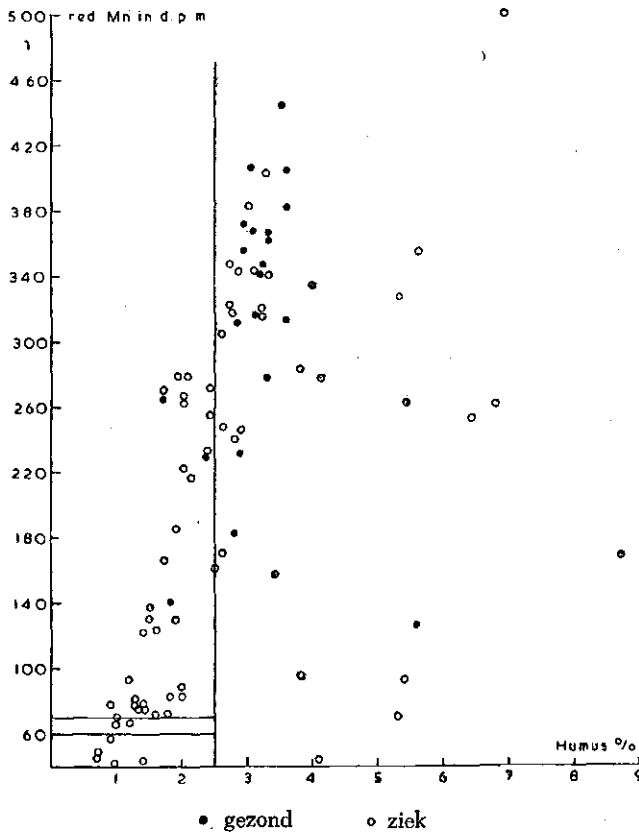


FIG. 4 ONDSCHIEDING VAN ZIEKE EN GEZONDE ZAVEL- EN KLEIGRONDEN TEN AANZIEN VAN MANGAAN IN N.O.P. (BIETEN).

genoeg uniform op te treden bij mangaangehalten > 70 d.p.m. en humusgehalten $< 2\frac{1}{2}\%$. Dat in de grafiek een zeker verband naar voren komt tussen humus en mangaan, hangt samen met het feit, dat in de N.O.P. humus en slib nauw gecorreleerd zijn.

Hetzelfde verschijnsel, mangaangebrek bij hoge gehalten aan reduceerbaar mangaan en weinig organische stof, doet zich in de Biesbosch voor. Voor een beter begrip van de in dit gebied optredende verschijnselen geven wij de volgende toelichting.

De mangaantoeestand, zoals deze onder culturomstandigheden in de Biesbosch bestaat, heeft sinds het slikstadium van het oorspronkelijke buitendijkse gebied een ontwikkelingsgang doorgemaakt. Gedurende het rijpingsproces van het sediment, dat zich in fysisch (waterverlies en klink) en chemisch (afbraak van de organische stof en andere omzettingen) opzicht voltrekt, vindt een aantal omzettingen plaats, waarbij mangaan betrokken is. In dit artikel wordt niet nader ingegaan op de fysische en chemische details van de optredende processen, doch wordt volstaan met een korte toelichting op de in tabel 1 vermelde gegevens.

De overgang van buitendijkse kale slikken via diverse begroeide tussenstadia tot binnendijks gelegen cultuurland resulteert in het zoetwatergetijdengebied in een afnemings van het uitwisselbare mangaan, doch in een sterke toeneming van het reduceerbare mangaan. Van betekenis is verder de daling

Tabel 1 Betrekking tussen enkele bodemfactoren (gemiddelde waarden voor de vermelde aantallen monsters) en rijpingstoestand in de Biesbosch.

Rijpingstoestand	Aantal monsters	Uitwisselbaar Mn in d.p.m.	Reduceerbaar Mn in d.p.m.	C/N-verhouding van de organische stof
Kale slikken	25	47	54	26
Zieke cultuurgronden	38	te verwaarlozen	447	16,0-11,0
Gezonde „	25	te verwaarlozen	357	11,0- 7,0

van de C/N-verhouding van de organische stof gedurende het rijpingsproces van het sediment, hetgeen zich voortzet na het in cultuur brengen van de grond. De onderscheiding in gronden met en zonder mangaangebrek bleek mogelijk te zijn op basis van de C/N-verhouding, en wel zodanig dat de jongere gronden mangaangebrek vertonen totdat de C/N-verhouding beneden 11 is gedaald.

Hoewel tot op zekere hoogte overeenkomst bestaat tussen de mangaanhouding van estuarium- en N.O.P.-gronden, kan het optreden van mangaangebrek in dit laatste gebied niet op directe wijze in verband worden gebracht met het C/N-quotiënt.

c Stortgronden van het havengebied in Rotterdam

Ten behoeve van de aanleg van nieuwe en het uitbaggeren van bestaande havens bevinden zich ten zuiden van Rotterdam, speciaal op het eiland IJsselmonde, talrijke terreinen waar het havenslib wordt opgespoten. Een belangrijk deel van deze „stortgronden” wordt naderhand als cultuurgrond in gebruik genomen. Na enige jaren is hier sterk mangaangebrek, ondanks hoge gehalten aan reduceerbaar mangaan, een algemeen verschijnsel.

Van een deel van deze stortgronden, nl. die met secundaire specie (d.i. bezinkingsslib uit de havens) werd de mangaanhouding vervolgd zoals dit geschiedde in de Biesbosch. De verse storten bleken in mangaantoeestand overeenkomst te vertonen met de slikken uit het estuariumgebied. Gedurende de ontwatering van de stortgrond, die zich voor de bovenlaag grotendeels binnen een jaar voltrekt, traden soortgelijke veranderingen in de verdeling van mangaan over de verschillende fracties op, als in de Biesbosch het geval was. In verband met het veel kortere interval tussen slik- en cultuurtoestand is het gehele rijpingsproces hier echter sterk versneld. Bij onderzoek van 15 storten van 1 week tot 26 jaar oud bleek het optreden van het gebrek ongeveer samen te vallen met het tijdstip waarop het gehalte aan uitwisselbaar mangaan tot lage waarden was gedaald. Het uitgangscotiënt van de C/N-verhouding van de verse specie bedraagt 20-24; na 20-26 jaar is dit gedaald tot 16-17. Gedurende dit tijdsbestek is nog geen vermindering in mangaangebrek ingetreden. Door het ontbreken van storten van zodanige ouderdom, dat de C/N-verhouding < 11 was, kon de mate van samenhang tussen C/N-verhouding en al of niet optreden van het gebrek niet verder nagegaan worden.

d Diluviale zandgronden

Mangaangebrek treedt hier slechts op door plaatselijke overkalking, daar de pH van deze gronden in normale gevallen lager ligt dan het traject waarin het gebrek optreedt. In fig. 5 zijn de gehalten aan reduceerbaar mangaan van een aantal monsters uitgezet tegen de pH-water. Dit materiaal werd in het noorden en zuiden van ons land verzameld van zieke plekken in vergelijking met gezonde delen van percelen waar bieten of granen werden verbouwd. In fig. 5 zijn ter vergelijking tevens de monsters van de zavel- en kleigronden van mariene herkomst getekend.

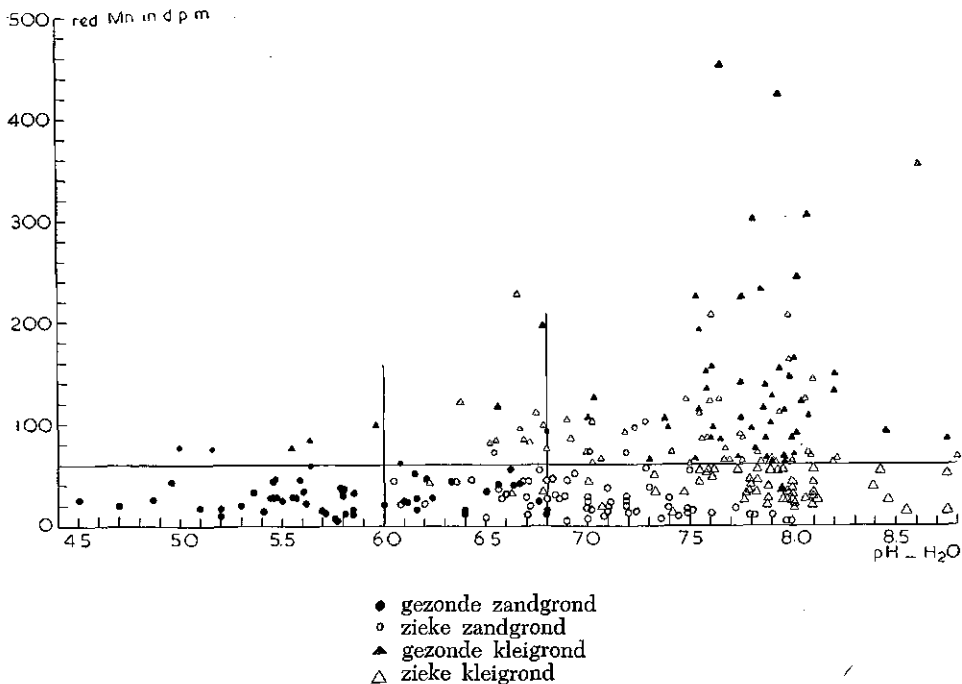


FIG. 5 ONDSCHIEDING VAN ZIEKE EN GEZONDE ZAND- EN KLEIGRONDEN TEN AANZIEN VAN MANGAAN.

Er blijkt geen verschil te bestaan tussen de gehalten aan reduceerbaar mangaan van zieke en gezonde zandgronden. Het optreden van het gebrek wordt hier uitsluitend door de pH bepaald, in tegenstelling dus met de zwaardere gronden. Uit de figuur blijkt verder, dat het overgrote deel van de zandgronden minder dan 60 d.p.m. mangaan bevat, dus gehalten waarbij op de zwaardere gronden het gebrek altijd optreedt.

Beneden een pH-water van 6,0 treedt op de diluviale zandgronden het gebrek niet op, boven 6,8 zijn alle monsters ziek. De pH-KCl blijkt even goed bruikbaar voor de bepaling van het gebied waarbinnen het gebrek optreedt als de pH-water. Beneden een pH-KCl van 5,4 zijn alle zandgronden gezond, boven 6,2 waren alle monsters ziek. Bij beide pH-begrippen treffen we een overgangsgebied aan van 0,8 pH.

4 BESCHIKBAARHEID VAN MANGAAN OP GRASLAND

In augustus 1955 werd een graslandbemonstering uitgevoerd op een aantal grondsoorten in Friesland en Groningen. Nagegaan werd in hoeverre de mangaanopname van het gras bepaald werd door de pH en de gehalten aan uitwisselbaar en reduceerbaar mangaan in de grond. In fig. 6a is het verband tussen de pH-water van de grond en het gehalte aan mangaan in de droge stof van het gras weergegeven. Bij afnemend van de pH wordt dus de mangaanopname groter. Vermoedelijk hangt dit samen met een grotere reduceerbaarheid van de hogere mangaanoxyden bij lagere pH. Een samenhang tussen mangaanopname en gehalten aan reduceerbaar mangaan werd niet gevonden.

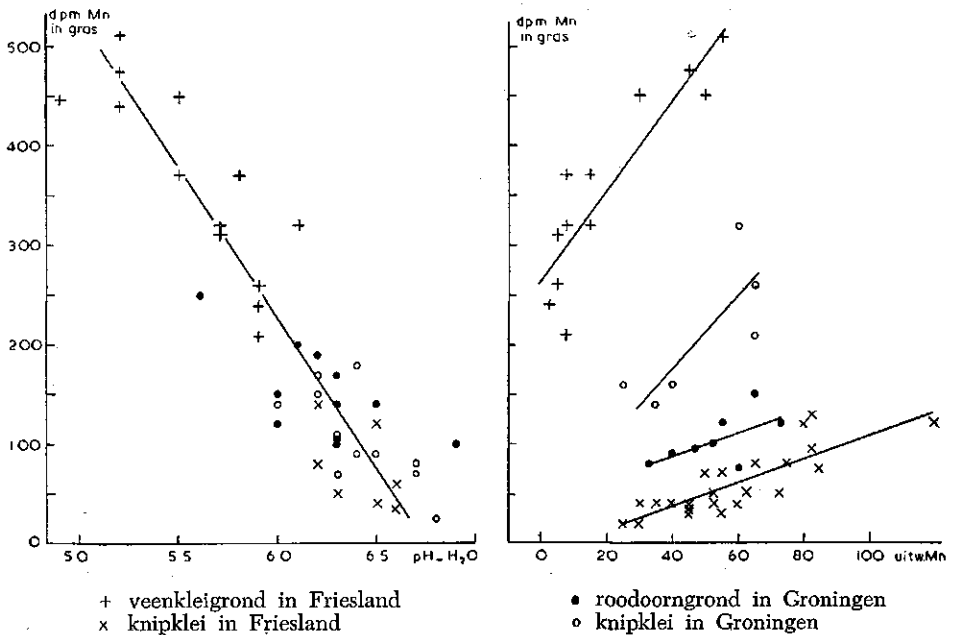


FIG. 6a EN b VERBAND TUSSEN MANGAANGEHALTE VAN HET GRAS EN pH EN UITWISSELBAAR MANGAANGEHALTE VAN DE GROND.

Van het in fig. 6a getekende materiaal hadden alleen de veenkleigronden door hun grotere vochthoudendheid in deze droge zomer flinke gehalten aan uitwisselbaar mangaan. Het verband tussen mangaanopname en uitwisselbaar mangaan wordt voor deze gronden weergegeven door de bovenste lijn van fig. 6b. De overige in veldtoestand zeer droge monsters bevatten nagenoeg geen mangaan in deze vorm.

Door vergelijking van vroegere en in augustus 1955 herhaalde bemonsteringen van kalktrappenproefvelden op de betreffende grondsoorten kon worden vastgesteld, dat de gehalten aan uitwisselbaar mangaan te velde sterk schommelen. Wanneer de bemonstering op eenzelfde tijdstip wordt uitgevoerd, vinden we per grondsoort een redelijke samenhang met de opname door het gras, zoals blijkt uit de drie benedenste lijnen van fig. 6b van vroegere bemonsteringen van kalktrappenproefvelden op knipklei en roodoorgrond. Samenvattend concluderen we, dat bij onderlinge vergelijking van grondsoorten de pH de beste aanwijzing geeft voor de mangaanopname door gras in het zure pH-gebied.

5 SAMENVATTING

Een onderzoek werd ingesteld naar geschikte analysemethoden voor de bepaling van de beschikbaarheid van mangaan in diverse grondsoorten.

In het pH-traject waarin gebrek kan optreden zijn de gehalten aan uitwisselbaar mangaan niet verschillend voor zieke en gezonde gronden.

Met uitzondering van de Noordoostpolder is op mariene zavel- en kleigronden bij humusgehalten kleiner dan 2% mangaangebrek te verwachten, indien het gehalte aan reduceerbaar mangaan kleiner dan 60 d.p.m. is. Bij hogere humusgehalten treedt gebrek op tot 100 d.p.m. mangaan, terwijl daarboven gebreksverschijnselen niet uitgesloten zijn.

In het algemeen nemen de gehalten aan reduceerbaar mangaan toe met de zwaarte van de grond.

De estuariumgronden vertonen mangaangebrek, wanneer de C/N-verhouding van de organische stof > 11 is.

Het optreden van mangaangebrek op de diluviale zandgronden is alleen afhankelijk van de pH. De gehalten aan reduceerbaar mangaan zijn op deze gronden doorgaans kleiner dan 60 d.p.m.

Als maatstaf voor de mangaanopname door gras op knipklei, veenklei en rodoorngrond is de pH te verkiezen boven de gehalten aan uitwisselbaar en reduceerbaar mangaan.

LITERATUUR

- GERRITSEN, F. C.: Een onderzoek naar de oorzaken der veenkoloniale haverziekte. *Versl. Landbouwk. Onderz.* 42 (1949) 1-67.
- HENKENS, CH. H.: Enkele resultaten van onderzoek over de sporenelementen molybdeen en mangaan. *Landbouwk. Tijdschr.* 68 (1956) 109-112.
- HUDIG, J. EN C. MEIJER: De Veenkoloniale haverziekte. *Versl. Landbouwk. Onderz.* 23 (1919) 1-39.
- KNIPHORST, L. C. E.: Gecombineerde bepaling van het gehalte aan ijzer en mangaan in voedingsmiddelen met behulp van sulfosalicylzuur en formaldoxime. *Chem. Weekblad* 42 (1946) 311-316 en 328-334.
- LEEPER, G. W.: Experiments on manganese deficiency („grey speck”) of cereals. *Proc. Roy. Soc. Victoria (N.S.)* 52 (1940) 138-152.
- —: The forms and reactions of manganese in the soil. *Soil Sci.* 63 (1947) 79-94.
- PIPER, C. S.: The availability of manganese in the soil. *J. Agr. Sci.* 21 (1930) 762-777.