

Nadere gegevens over den samenhang tusschen het P-getal en het P-citr cijfer

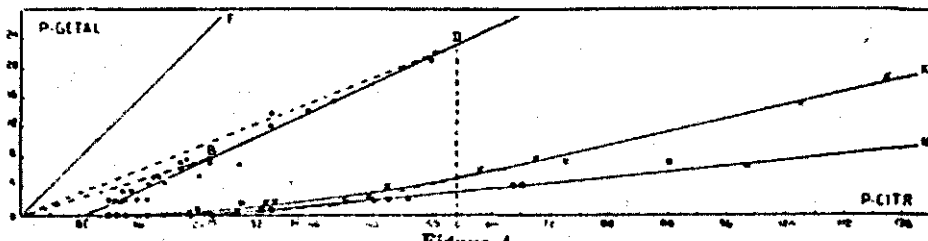
door

O. DE VRIES en C. W. G. HETTERSCHIJ.

3 Bij het onderzoek naar den fosfaattoestand van den grond zijn de bepaling van het P-getal (eenmalige extractie met gewoon, iets koolzuurhoudend, gedestilleerd water) en die van het P-citr cijfer (eenmalige extractie met 1 % citroenzuur) de meest gebruikelijke; als regel verkrijgt men daarmee voldoende aanwijzingen voor het bemestingsadvies.

Evenwel zijn beide bepalingen niet bij alle gronden bruikbaar: bij de humusarme zware gronden is het P-getal steeds laag (0—3) en zit daarin geen teekening, zoodat men aan dit cijfer niet veel heeft en zich tot het P-citr cijfer kan bepalen.

Bij gronden, die daarvoor geschikt zijn (de zandige en de humeuze gronden), heeft het bepalen van *beide* cijfers het voordeel, dat men daardoor ook cenige aanwijzing over de fosfaatvastlegging krijgt; het eenvoudigst oriënteert men zich daarover door beide grootheden tegen elkander uit te zetten als in bijgaande figuur 1.



Figuur 1.

P-getal en P-citr cijfer voor drie grondsoorten uit tabel 1: CD (punten) nieuwe dalgrond met weinig fosfaatvastlegging, HK (kruisjes) lijzerhoudende zandgrond met duidelijke fosfaatvastlegging, en MN (cirkeltjes) heidezand met sterke fosfaatvastlegging.

Voor monsters van denzelfden grond, in verschillenden fosfaattoestand (b.v. de veldjes met opklimmende hoeveelheid fosfaat van een bemestingsproef), blijken dan de punten in een smalle strook, nagenoeg een rechte lijn, te liggen, die de abscis op een punt, rechts van den oorsprong, snijdt. Wij gaven ¹⁾ aan deze lijnen de formule $P\text{-getal} = \beta (P\text{-Citr} - u)$, waarin u het stuk OC is, dat van de abscis wordt afgesneden, en β de tangens van hoek DCE voorstelt. Deze hellingshoek is karakteristiek voor den betreffenden grond en is onafhankelijk ervan, of deze grond in een beter of minder goeden fosfaattoestand verkeert; deze constante verschilt in die opzichten van de „relatieve oplosbaarheid” van Lemmermann, die van punt tot punt verschilt en voor punt B b.v. $\text{tg } BOC = 0.38$, maar voor punt D $\text{tg } DOC = 0.32$ bedraagt.

¹⁾ O. de Vries, C. W. G. Hetterschij en F. van der Paauw: Die Löslichkeit von Bodenphosphat in Wasser, Zitronensäure und Königswasser. Z. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 6 (1938) 144; Zie ook O. de Vries, C. W. G. Hetterschij en F. van der Paauw: Een en ander over de fosfaathuishouding in enkele Nederlandsche grondsoorten. Landbouwk. Tijdschr. 49, (1937) 786.

Hoe steiler de lijn CD in fig. 1, hoe hooger het P-getal bij een bepaald P-citr cijfer, en hoe beter dus de oplosbaarheid van het in den betreffenden grond aanwezige fosfaat. De dalgrond CD representeert, met zijn steile helling van omstreeks 0.46, een grondtype met veel beter fosfaatoplosbaarheid dan het zandgrondmonster HK met 0.23 en dan het sterk fosfaat vastleggende heidezand MN met een vlak gelegen lijn en een β van 0.09.

Het ligt bij een dergelijke figuur voor de hand om het stuk OC op de abscis — dus de waarde voor P-citr bij een P-getal = 0 — te beschouwen als het gedeelte van het in 1 % citroenzuur oplosbare fosfaat, dat niet in water oplosbaar is, en in de grootte van dit stuk OC een maat voor de vastlegging te zien; en inderdaad is dat tot op zekere hoogte gerechtvaardigd, mits men steeds in het oog houdt, dat het hierbij om de cijfers bij eenmalige extractie gaat, en dat men bij herhaalde extractie tot hogere en soms veel hogere cijfers komt voor het totale in water, resp. in 1 % citroenzuur oplosbare fosfaat.

In het algemeen mag men echter wel zeggen: hoe grooter β , en hoe kleiner u , des te beter is het met de fosfaatoplosbaarheid gesteld.

Dit blijkt b.v. ook uit de volgende cijfers voor eenige grondtypen met verschillende fosfaatvastlegging.

TABEL 1.
Samenhang van P-getal en P-citr bij eenige grondsoorten.

Grondtype	Omschrijving	Vastlegging	β	u
Nieuwe dalgrond	Pr 87	18	0.45	9
Oude dalgrond	Pr 8	57	0.31	4
IJzerhoudende zandgrond	VPr 20	85	0.23	37
Heidezand	Pr 113	98	0.09	25
Nieuwe dalgrond	Pr 87,			
	laag 0—10	18	0.47	2
Idem	laag 10—20	—	0.98	1½
Idem	laag 20—30	—	1.27	2

De vastlegging werd hierbij bepaald ²⁾ door den grond 24 uur met eene fosfaatoplossing van bekende sterkte te laten staan, en het fosfaatgehalte van de oplossing na de behandeling wederom te bepalen, waaruit dus het door den grond daaruit opgenomen fosfaat berekend kan worden.

Volledigheidshalve en ter voorkoming van misverstand moge er reeds hier aan herinnerd worden, dat de in fig. 1 weergegeven lijnen alleen karakteristiek zijn voor het onderzochte perceel, en dat het resultaat niet gegeneraliseerd mag worden voor de grondsoort, die daar voorkwam. Immers de ligging der lijn is o.a. afhankelijk van de pH van den grond en verandert door bekalking, zooals wij verderop nader bespreken.

In fig. 1 vormt nu de lijn OF, die een hoek van 45° met de abscis maakt, de grens waarboven de karakteristieke lijnen voor

²⁾ Zie O. de Vries en C. W. G. Hetterschij, Fosfaathuishouding in een ijzerhoudenden zandgrond. Verslag. Landb. Onderzoek. No. 43 (6) A, 193 (1937).

verschillende grondsoorten als regel niet gaan. Immers voor punten op OF is het P-getal gelijk aan het P-citr cijfer, voor punten hoger dan die lijn zou het P-getal grooter zijn dan het P-citr cijfer, dus de oplosbaarheid in water grooter dan die in 1 % citroenzuur. Men zou verwachten, dat dit uitgesloten is; maar het blijkt, dat dergelijke gevallen wel degelijk voorkomen. Wij beschreven er reeds een bij een vorige gelegenheid ³⁾, namelijk bij een wat dieper gelegen laag (20—30 cm) van een nieuwen dalgrond, die bij een P-citr cijfer van 28 een P-getal van 33 vertoonde, terwijl de P-getal/P-citr lijn boven de 45°-lijn uitkomt en β boven 1 stijgt. Deze gegevens zijn in tabel 1 en fig. 2 nogmaals opgenomen.

Wij hebben destijds het vermoeden uitgesproken, dat deze anomalie voor een groot deel zou samenhangen met de lage pH, die een waterig extract van dezen grond heeft, en mogelijk ook met de

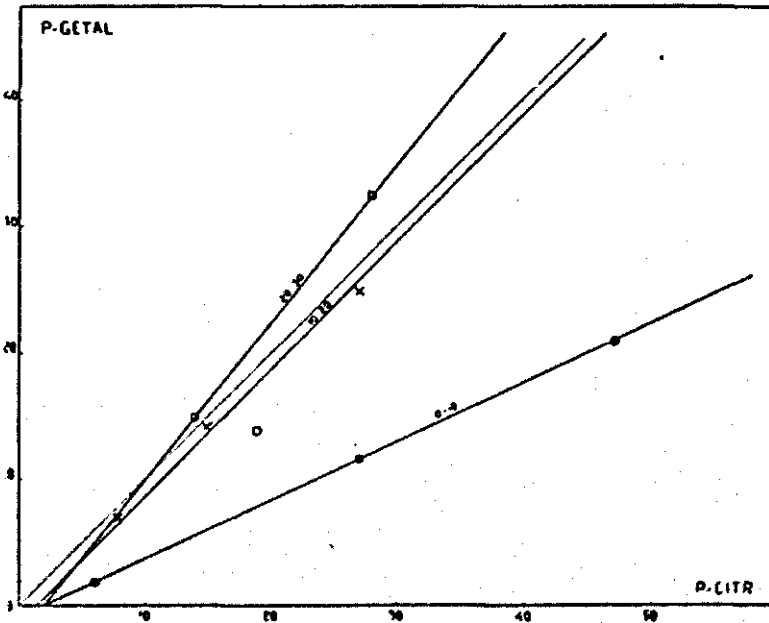


FIG 2

Figuur 2.

Nieuwe dalgrond uit drie lagen van één profiel, zie tabel 1. De bovenlaag 0—10 cm (stippen) heeft een pH van 5.4—5.7 en 18 % vastlegging; in laag 10—20 cm (kruisjes) met pH 4.15—4.45 is het P-getal vrijwel even groot als het P-citr cijfer, en in laag 20—30 cm (cirkeltjes) met pH 4.3—4.45 is het zelfs grooter. Zie ook de detailcijfers in tabel 2.

fosfaat-oplossende kracht van de daarin aanwezige humusstoffen. Bewezen werden deze verklaringen toen niet, en er zijn nog wel andere verklaringen voor dit afwijkende, eenigszins eigenaardige gedrag mogelijk.

Zoo heeft men b.v. te bedenken, dat de omstandigheden bij de extractie met water resp. met 1 % citroenzuur niet gelijk zijn: het P-citr cijfer wordt bepaald door extractie in de verhouding 1 : 10

³⁾ O. de Vries en C. W. G. Hetterschij, Bewegelijkheid der Phosphorsäure im Boden. Z. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 2 (1936/37), 181. Zie ook Landbouwkund. Tijdschr. 49 (1937) 794.

bij kamertemperatuur, het P-getal bij dezelfde extractie-verhouding, maar bij 50° C. Bij een zeer zuren grond, zooals de bedoelde ondergrond was, en die dus een lage extractie-pH heeft, zou wellicht bij 50° in de zure waterige oplossing meer fosfaat in oplossing kunnen gaan dan bij kamertemperatuur in 1 % citroenzuur bij een extractie-pH van omstreeks 2.2—2.4 (het 1 % citroenzuur zelf heeft pH = 2.1).

Wij hebben nu door verder onderzoek na trachten te gaan, welke van de bovengenoemde verklaringen de juiste is.

Allereerst geven wij, naast de uitvoeriger cijfers voor het bovenbedoelde, reeds vroeger beschreven en in tabel 1 weder opgenomen geval, nog eenige voorbeelden van gronden met een P-getal, dat aan het P-citr cijfer nagenoeg gelijk komt of dat dit zelfs overtreft.

TABEL 2.

Cijfers voor grondsoorten met naar verhouding zeer hoog P-getal.

Omschrijving	pH	Hu- mus	P- getal	P- citr
Proefveld Pr 87, nieuwe dalgrond, Emmer- compascuum,				
laag 0—10 cm, geen fosfaat	5.4	5.5	2	6
idem, 6 jaar 100 kg/ha P ₂ O ₅	5.4	5.4	12	27
idem, 6 jaar 200 kg/ha P ₂ O ₅	5.7	5.7	21	47
laag 10—20 cm, geen fosfaat	4.45	57	7	8
idem, 6 jaar 100 kg/ha P ₂ O ₅	4.15	81	14	15
idem, 6 jaar 200 kg/ha P ₂ O ₅	4.3	64	25	27
laag 20—30 cm, geen fosfaat	4.3	50	14	19
idem, 6 jaar 100 kg/ha P ₂ O ₅	4.3	81	15	14
idem, 6 jaar 200 kg/ha P ₂ O ₅	4.45	76	33	28
Kleihoudend laagveen grasland, Landsmeer (N.H.)	5.1	68	36	30
Idem, andere plek	4.9	65	34	27
Zand-grasland, 't Zand (N.H.)	5.6	16½	22	20
Zand-grasland, Wassenaar	4.9	14	14	17
Zand-grasland, Ballum (Ameland)	5.6	8	16	16
Zandgrond, Gortel bij Vaassen	5.2	4½	12	10

Terwijl bij het eerst besproken voorbeeld met een P-getal 33 bij een P-citr cijfer van 28 de pH vrij laag is (4.45) en het humusgehalte van den hoogveengrond zeer hoog (76 %, maar van plaats tot plaats nogal sterk wisselend), vindt men in de verdere in tabel 2 vermelde gevallen geenszins steeds een lage pH, terwijl de abnormale verhouding tusschen P-getal en P-citr (in tabel 2 vet gedrukt) zoowel bij hoog als bij laag humusgehalte blijkt te kunnen voorkomen.

Wat de pH betreft, is het niet waarschijnlijk, dat deze in het eerst beschreven geval alleen of grotendeels de groote fosfaat-oplosbaarheid in water veroorzaakt zou hebben. Immers het 1 %-citraenzuur, met een eigen pH van 2.1, geeft in het grondextract, al naar de betreffende eigenschappen, een pH van 2.2 tot omstreeks 2.4, eenigszins wisselend, maar in alle gevallen zeer veel lager dan de pH van 4.4³ van het waterig extract, waarin het P-getal bepaald wordt. Uit een samenvattende studie ⁴) is gebleken, dat de fosfaat-oplosbaarheid regelmatig (logaritmisch) met de pH van de vloeii-

stof samenhangt en zich voor verschillende zuren en verschillende concentraties uit de pH laat afleiden, maar bij citroenzuur met een exces, blijkbaar veroorzaakt door de speciale oplossende kracht daarvan. De pH van omstreeks 2.3, waarbij door citroenzuur nog wat extra fosfaat in oplossing komt, zal dus zeker een grooter fosfaat-oplosbaarheid geven dan een pH = 4.4^a, en hierin alléén kan de verklaring van de abnormale verhouding niet gezocht worden, al zal dan ook de pH = 4.4^b het verschijnsel wel bevorderd hebben (zie blz. 77).

De zeer uiteenlopende humusgehalten, die bij de voorbeelden in tabel 2 voorkomen, wijzen er op, dat de humusstoffen, die in het waterige extract bij den nieuwen dalgrond oplossen, niet de oorzaak waren van het zeer hoge P-getal. Wij hebben als volgt nader geverifieerd of die opgeloste humusstoffen tot verhoogde fosfaat-oplosbaarheid, en dus tot hooger P-getallen, aanleiding geven.

Bij de bepaling van het P-getal wordt een door humusstoffen ietwat bruin getint extract verkregen, waarin de blauwkleuring door het molybdeen-reagens, dat voor de fosfaatbepaling dient, niet af te lezen is. De oplossingen moeten derhalve vóór de toediening van het molybdeen-reagens eerst ontkleurd worden, hetgeen geschiedt door de humusachtige stoffen te oxydeeren door toevoeging van kaliumpermanganaat en zwavelzuur. Indien deze humusstoffen fosfaat gebonden hielden, zou dit bij dien afbraak vrij komen en samen met het overige fosfaat bepaald worden. Wij hebben derhalve een deel der extracten niet ontkleurd, maar voor die kleur gecompenseerd door bij de bepaling van de molybdeenkleur achter de standaardoplossing een cuvette met een overeenkomstige hoeveelheid van het gekleurde extract te plaatsen, en achter de te onderzoeken oplossing een cuvette met water. Tabel 3 toont, dat in de

TABEL 3.
Fosfaatgehalte („P-getal”) met en zonder destructie van de opgeloste humusstoffen.

Monster	Omschrijving	Extractie- pH	Humus %	P-getal	
				gewoon (gedes- truceerd)	zonder destructie
81627	zand-grasland Wassenaar	5.7	14	24	24
91734	zand-grasland Ballum (Ameland)	5.6	8	16	15
98260	zandgrond Hollum (Ameland)	5.8	10½	11	11
77614	zand-grasland 't Zand (N.H.)	5.6	16½	22	23
77615	Idem	5.85	9	9	9
77616	Idem	5.7	8	12	12
77624	zand-grasland Callantsoog	6.0	8½	14	14
77630	zand-grasland 't Zand (N.H.)	5.7	15	21	24
101071	dalgrond Veelerveen	5.1	13½	7	8

^a) O. de Vries en C. W. G. Hetterschij, Phosphate solubility in three types of light soil in different acids and at different pH, Soil Research 6 (1930), blz. 65. Zie ook W. C. Visser, Over de bruikbaarheid van de graphisch-statistische bewerkingsmethode. Landbouwk. Tijdschr. 54 (1942), blz. 409—414.

onderzochte gevallen door de destructie van de humusachtige stoffen geen hooger cijfer voor fosfaat gevonden wordt, zoodat er geen aanwijzingen zijn, dat de humusstoffen in deze extracten fosfaat in oplossing hielden.

De derde, bovengenoemde factor is de temperatuur bij de extractie, die bij het P-getal 50° C bedraagt en bij het P-citr cijfer kamertemperatuur, dus omstreeks 20° C. Ten einde na te gaan, welken invloed dit heeft, hebben wij voor verschillende monsters de waterige extractie ook bij 20° C uitgevoerd. Dit gaf de in Tabel 4 vermelde cijfers.

TABEL 4.

Invloed van de temperatuur, waarbij geëxtraheerd wordt, op het P-getal.

Monster	Omschrijving	P-getal		P-citr
		gewoon (50° C)	geëxtra- heerd bij 20° C	
81627	zand-grasland Wassenaar	24	10	35
91734	zand-grasland Ballum (Ameland)	16	8	16
98260	zandgrond Hollum (Ameland)	11	4	16
77614	zand-grasland 't Zand (N.H.)	22	13	20
77615	Idem	9	6	15
77616	Idem	12	7	19
77624	zand-grasland Callantsoog	14	6	14
77630	zand-grasland 't Zand (N.H.)	21	14	29
103073	dalgrond Veelerveen	7	6	14½

De hogere extractie-temperatuur blijkt dus in de meeste gevallen een aanzienlijken invloed te hebben en het P-getal zeer te verhoogen, wat trouwens destijds ook de motiveering bij de keuze van deze werkwijze geweest is, aangezien de bepaling van een P-getal bij kamertemperatuur te lage cijfers bleek te geven, waardoor geen geschikt traject voor de beoordeeling verkregen werd. Door extractie bij kamertemperatuur dalen de P-getallen, die gelijk aan of hooger waren dan de P-citr cijfers, tot ver beneden deze laatste en komen in een juiste verhouding daartoe te staan. De proef op de som konden wij in dit geval niet nemen, want monster No. 58485, waarbij de anomalie het eerst geconstateerd werd, was opgebruikt; maar men mag aannemen, dat ook daarbij het P-getal, na extractie bij kamertemperatuur, aanzienlijk lager dan 33 zou zijn gevonden en lager dan het P-citr cijfer van 28, en dat in dit verschil in temperatuur bij de extractie de verklaring van de op het eerste gezicht abnormale cijfers te zoeken is.

Het is wellicht goed er in dit verband even op te wijzen, dat de bovengenoemde cijfers β en u (evenals de overeenkomstige cijfers a en U voor den samenhang van het P-citr cijfer met het P-totaal, zie de in noot 1 geciteerde publicatie) voor één en denzelfden grond constant en karakteristiek zijn, maar dat deze veranderen door b.v. bekalking. Het is bekend ⁵⁾, dat een verhoogen van de pH door

⁵⁾ O. de Vries en C. W. G. Hetterschij, Der Phosphorsäure-Haushalt in moorkoloniale Boden. Die Phosphorsäure 5 (1935), 42.

O. de Vries, C. W. G. Hetterschij en F. van der Paauw, Een en ander over de fosfaathuishouding in enkele Nederlandsche grondsoorten, Landbouwkund. Tijdschr. 40 (1937), 787.

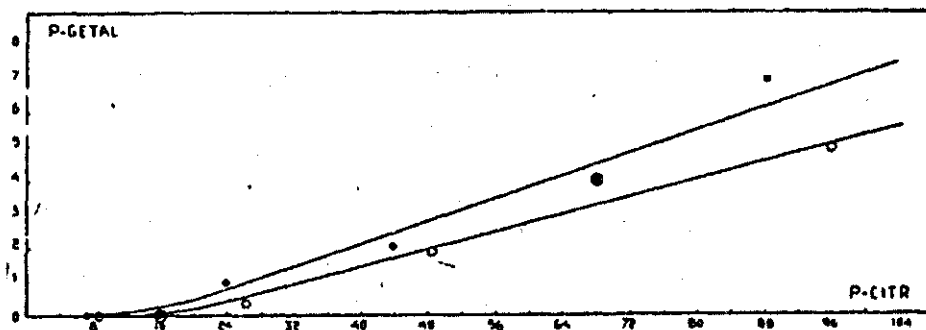


FIG. 3

Vergelijking van een bekalft (cirkels) en een niet bekalft veldje (stippen) op proefveld Pr 113 op heidegrond, met pH van 5.8 resp. 4.8. Bij hogere pH ligt de lijn wederom lager en is het P-getal voor eenzelfde P-citr cijfer dus kleiner, de hoeveelheid in het bodemvocht aanwezig lostaat minder groot.

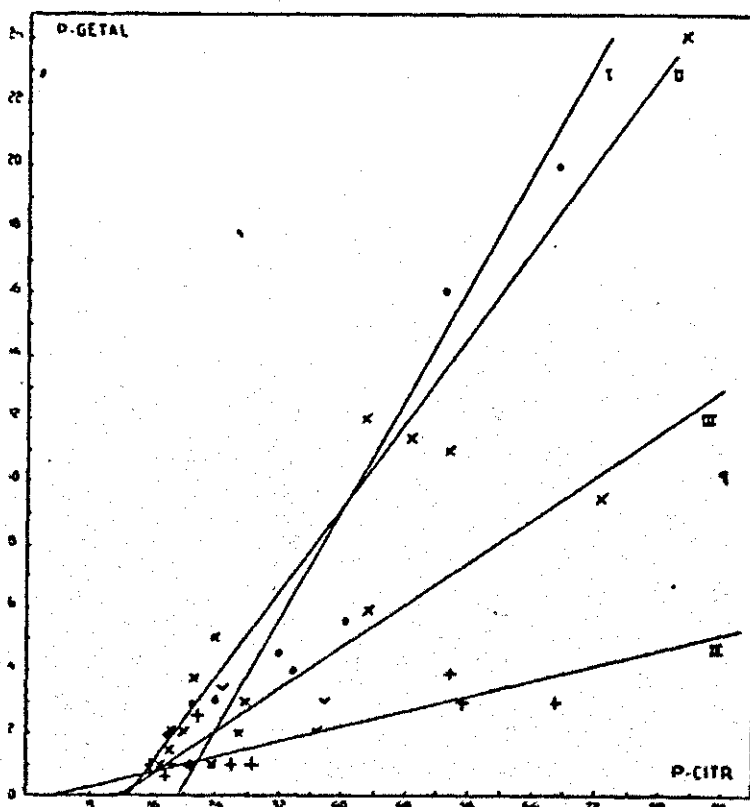


FIG. 4

Verdere gegevens voor heidezand van het kalk-lostaat-proefveld Pr 642. Vergeleken worden de pH-trappen I = 3.8—4 (punten), II = 4.5—4.7 (kruisjes), III = 5.0—5.2 (V) en IV = 5.2—5.7 (staande kruisjes). In het algemeen geldt gemiddeld dat, hoe hoger de pH, des te lager ligt de lijn, die het verband tusschen P-getal en P-citr aangeeft.

bekalking een afname van het P-getal tengevolge heeft, die in sommige gevallen aanzienlijk kan zijn en volkomen verklaarbaar is; daarentegen laat bekalking het P-citr cijfer soms onveranderd, en doet dit soms eenigszins toenemen — waarvoor gemakkelijk verklaringen te vinden zijn, die echter nog niet door het experiment getoetst zijn. Het is uit een en ander duidelijk, dat bekalking de P-getal/P-citr figuur sterk doet veranderen en een lijn met andere constanten zal geven. Fig. 3 en 4 geven daarvan eenige voorbeelden *).

Bij een bepaald P-citr cijfer blijkt het P-getal grooter te zijn naarmate de pH daalt; een verschijnsel, dat algemeen waargenomen wordt. Voor den heidezandgrond van proefveld Pr 642 (zie fig. 4) neemt met toenemenden zuurgraad naast β ook u toe.

Ofschoon dus de abnormale gevallen, waarin het P-getal grooter dan het P-citr cijfer gevonden wordt, in de eerste plaats te verklaren zijn door het verschil in extractie-temperatuur (50° tegenover kamertemperatuur), speelt de pH daarbij toch wel een zekere rol, aangezien een lage pH bij gelijk P-citr cijfer een hooger P-getal geeft en de verhoudingen dus gunstiger maakt voor het optreden van de anomalie. Van eenig effect van de humus (naar hoeveelheid, of naar aard) is niets gebleken.

Omgekeerd moet, bij de beoordeeling van de fosfaat-vastleggende eigenschappen van een grond, niet alleen met het type, maar terdege ook met de pH van het perceel in kwestie rekening worden gehouden.

SAMENVATTING.

Sommige grondmonsters vertoonen een P-getal, dat hooger is dan het P-citr cijfer (zie b.v. tabel 2). Het is op het eerste gezicht onwaarschijnlijk, dat de oplosbaarheid in water grooter zou zijn dan die in 1 % citroenzuur. Nagegaan werd, waardoor deze anomalie wordt veroorzaakt.

Het bleek, dat de voornaamste oorzaak gelegen is in het feit, dat de bepaling van het P-getal plaats vindt bij 50° C, die van het P-citr cijfer bij kamertemperatuur. Bepaling in een waterig extract bij kamertemperatuur gaf in alle onderzochte gevallen een lager cijfer dan het P-citr.

Een lage pH van den grond geeft eerder aanleiding tot deze anomalie, omdat daardoor het P-getal verhoogd wordt, terwijl het P-citr cijfer ongeveer gelijk blijft. Eenige voorbeelden worden gegeven van de verandering in de verhouding P-getal/P-citr door pH-verhoging (bekalking). Zie fig. 3 en 4. De factor β is wel karakteristiek voor een bepaalden grond, maar niet voor een grondtype, waarbij pH-verschillen voorkomen.

Humeuze gronden geven een bruin gekleurd extract, dat (voor het aflezen van de molybdeenblauw-kleur) met permanganaat ontkleurd moet worden. Vastgesteld werd, dat door die destructie van organische stof in de onderzochte gevallen geen fosfaat vrijkomt, dat vervolgens mede bepaald wordt. Een verhoging van het P-getal door in oplossing houden of brengen door de humeuze stoffen werd dus niet geconstateerd.

*) Bij fig. 3 en 4 is, om duidelijker lijnen te krijgen, de schaal voor de ordinaten viermaal grooter genomen dan die voor de abscis.