

GRONDONDERZOEK OVER DE BESCHIKBAARHEID VAN MANGAAN

DRS. A. J. DE GROOT

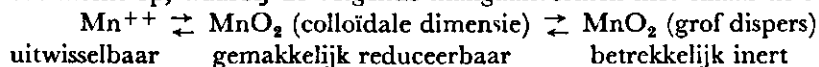
1. DOEL EN OPZET VAN HET ONDERZOEK

In verband met het veelvuldig optreden van mangaangebrek in ons land en met de maatregelen, die daartegen getroffen worden, is het gewenst over een methodiek te beschikken om de grond ten aanzien van de mangaantoestand van het gewas te karakteriseren. Momenteel wordt in vele gevallen het gebrek bij granen en bieten bestreden, nadat te velde de gebreksverschijnselen visueel zijn waargenomen. Landbouwkundig onderzoek over de juiste tijd van bespuitingen met mangaansulfaat zou deze methodiek van het vaststellen van het gebrek, voordat de verschijnselen ervan waarneembaar zijn, kunnen rechtvaardigen.

Een onderzoek van grondmonsters op mangaan in vergelijking met de gezondheids-toestand van een aantal gewassen in verschillende gebieden en op verschillende grondsoorten werd in dit verband uitgevoerd.

2. VORMEN EN BESCHIKBAARHEID VAN MANGAAN

Een absoluut tekort aan het element mangaan wordt in Nederlandse gronden niet aangetroffen. Het optreden van gebrek aan mangaan hangt derhalve samen met vastlegging tot niet voor het gewas beschikbare verbindingen. Oxydatieve omstandigheden bevorderen het ontstaan van hogere mangaanoxyden uit 2-waardig mangaan, die door reductie weer in de laagste valentie kunnen overgaan. LEEPER (2, 3) stelde omtrent deze verschuivingen de hypothese van het dynamisch oxydatie-reductie evenwicht op, waarbij de volgende mangaanvormen met elkaar in evenwicht zijn:



In dit schema kunnen onder MnO_2 die verbindingen in alle verhoudingen van MnO tot MnO_2 worden verstaan, die doorgaans geschreven worden als MnO_2 . De gemakkelijk reduceerbare oxyden zijn van de meer inerte bestanddelen onderscheiden door hun deeltjesgrootte. Een fijnere verdeling geeft een relatief groter oppervlak, waardoor de reduceerbaarheid wordt vergroot. Een tweede belangrijke factor ten aanzien van de reduceerbaarheid is verder de ordening van de mangaanatomen binnen het kristalrooster. Het verouderen van mangaanoxyden geschiedt in de richting van een grotere ordening, waardoor de oxyden minder gemakkelijk te reduceren zijn.

Volgens PIPER (4) 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 2-waardige vorm opneemt, doch dat er een evenwicht bestaat tussen 2-waardig mangaan en de hogere oxyden en wel zodanig, dat bij onttrekking van het uitwisselbare mangaan MnO_2 wordt omgezet tot Mn^{++} . In hoeverre de plantewortels zelf een rol spelen bij de opname van mangaan uit hogere oxyden en volgens welk mechanisme dit verloopt, is nog een open vraag. De hoeveelheid gemakkelijk reduceerbaar mangaan, waarvan de hoeveelheden het uitwisselbare mangaan doorgaans ver overtreffen, zou in het bijzonder bepalend zijn voor het optreden van het gebrek.

Naast de bovengenoemde vormen van mangaan zijn nog bestaanbaar het in het bodemvocht opgeloste mangaan, dat onder Nederlandse omstandigheden is te verwaarlozen en het in complexe vorm aan de organische stof gebonden mangaan, dat als onbeschikbaar wordt aangemerkt, doch waarop in deze bijdrage niet nader wordt ingegaan.

Het is een bekend feit, dat mangaangebrek alleen optreedt, wanneer de pH van de grond een zekere grens overschrijdt. In verband hiermede kunnen we het optreden van het gebrek in ons land naar twee categorieën onderscheiden, nl.:

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

Hierna worden deze twee groepen, waarvan de eerste qua omvang van het gebrek zeer belangrijk is en de laatste slechts van incidentele betekenis, apart onderscheiden.

3. METHODIEK VAN HET GRONDONDERZOEK

Het onderzoek van de grondmonsters, die als ziek of gezond werden gekarakteriseerd naar gelang het hierop verbouwde gewas wel of niet visueel waarneembare verschijnselen van mangaangebrek vertoonde, geschiedde ten dele op de gehalten aan uitwisselbaar mangaan, terwijl in alle gevallen het gehalte aan reduceerbaar mangaan werd bepaald. Het uitwisselbare mangaan werd geëxtraheerd uit de grond met een oplossing van 1 N ammoniumacetaat, terwijl het mangaan in het extract volgens de formaldoximemethode werd bepaald (1). De bepaling van het reduceerbaar mangaan geschiedde door toevoeging van een zwak organisch reductiemiddel (0,2 % hydrochinon) aan de N ammoniumacetaatoplossing, waarna het mangaan in het extract volgens de formaldoximemethode werd bepaald. Voor een juiste bepaling van het gehalte aan reduceerbaar mangaan is het nodig om van te voren het uitwisselbaar mangaan te verwijderen. Daar dit echter zeer omslachtig is en bovendien de gehalten aan reduceerbaar mangaan van een veel hogere orde van grootte zijn, werd de reductie direct in de monsters toegepast.

4. VOORONDERZOEK

Nadat in samenwerking met dr. J. TH. L. B. RAMEAU in 1949 een oriënterend onderzoek was ingesteld naar de bruikbaarheid van genoemde analysemethoden, werden deze in 1952 nauwkeurig beproefd op 10 veldjes met bieten, elk ter grootte

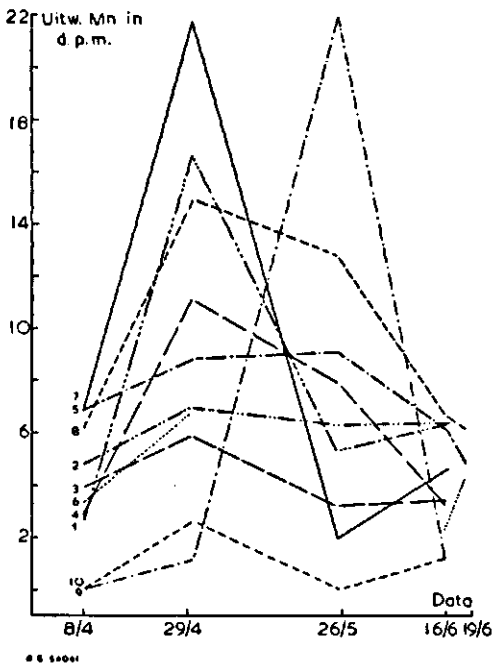


FIG. 1. Periodieke schommelingen in het gehalte aan uitwisselbaar mangaan in enige Wieringermeergronden (1952)

van 50 m², in 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 ca. 8. Op grond van ervaringen van voorgaande jaren was op een aantal van deze veldjes mangaangebrek te verwachten.

De veldjes werden in het groeiseizoen van 1952 periodiek op mangaangehalte onderzocht, terwijl de bemonsteringen in 1953 en 1954 werden herhaald voor het onderzoek op reduceerbaar mangaan. Per veldje werd met 20 steken ter dikte van 20 cm bemonsterd.

De gehalten aan uitwisselbaar mangaan in de loop van het seizoen zijn per veldje weergegeven in fig. 1. De schommelingen per veldje in de loop van het seizoen zijn groot. Deze schommelingen, die voor de verschillende veldjes min of meer parallel lopen, houden vermoedelijk verband met een neerslagrijke periode gevolgd door droogte, waardoor verschuivingen in de oxydatie-reductietoestand van de grond optreden. Een verband tussen gehalten aan uitwisselbaar mangaan en optredende gebreksverschijnselen werd niet vastgesteld.

De gehalten en veranderingen van reduceerbaar mangaan zijn weergegeven in fig. 2. Het valt op, dat hier in tegenstelling met de grafiek van het uitwisselbare mangaan de gehalten in de loop van het seizoen vrij constant zijn, hetgeen zich ook uitstrekt tot de jaren 1953 en 1954. De gehalten aan reduceerbaar mangaan geven hier een goed beeld van de mangaantoeestand van de grond, hetgeen blijkt uit de volgende waarnemingen aan de bieten.

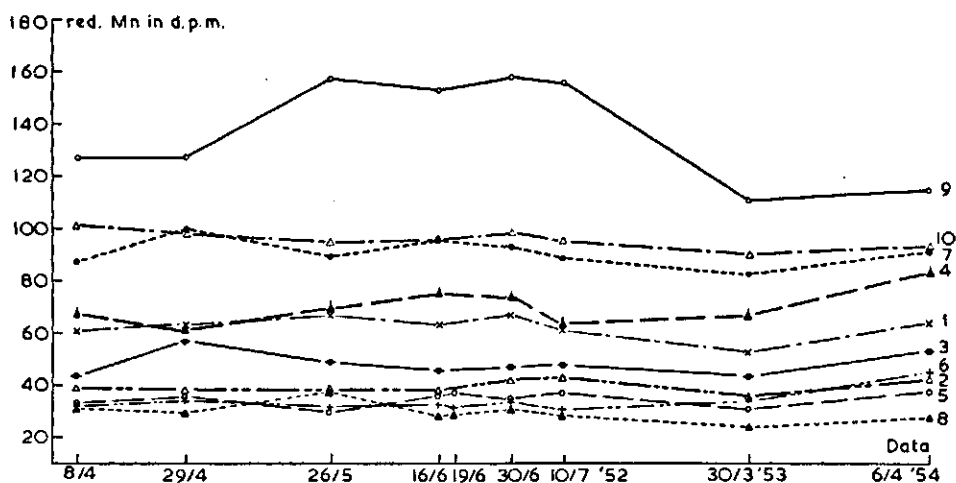


FIG. 2. Veranderingen in het gehalte aan reduceerbaar mangaan in enige Wieringermeergronden

Op 19 juni werd mangaangebrek geconstateerd, dat tot ernstige symptomen leidde, op de veldjes 5, 6 en 8, dus op de veldjes die op dat ogenblik de kleinste mangaangehalten hadden. De veldjes 2 en 3 vertoonden op 30 juni mangaangebrek met minder ernstige verschijnselen, terwijl op veldje 1 een lichte aantasting werd waargenomen. De overige veldjes bleven gezond. Er bestond een duidelijk verband tussen de mangaangehalten van de grond en van de bladeren der bieten, waarin de mangaangehalten varieerden van 18 tot 56 dpm (delen per miljoen) in de droge stof. Op grond van deze grafiek zou dus bij bieten mangaangebrek verwacht kunnen worden, indien het gehalte aan reduceerbaar mangaan kleiner dan 70 dpm is.

Wegens de constantheid der analyse zou het optreden van het gebrek zijn te voorspellen. De beoordeling van de in 1953 op de veldjes verbouwde gewassen, voor zover het granen betrof, was hiermede in overeenstemming.

5. VOORTGEZET ONDERZOEK

Zavel en kleigronden

a. Onderscheiding van zieke en gezonde gronden

In 1953 en 1954 werd een uitvoerige bemonstering uitgevoerd in Noord-Groningen, Wieringermeer, Anna-Paulownapolder, Haarlemmermeer, Legmeer, noordelijk Zuid-holland, Hoekse Waard en Zeeuws-Vlaanderen. Er werden praktijkgrondmonsters genomen van percelen of gedeelten van percelen bieten en granen (gerst, haver, rogge, tarwe), die op grond van visuele waarnemingen als ziek of gezond werden gekarakteriseerd.

De hierbij waargenomen gebreksverschijnselen voor bieten en haver zijn achterin dit werk in kleurendruk weergegeven, waarbij er naar gestreefd is een aantal stadia van het gebrek in één plant weer te geven.



Mangaan gebreksverschijnselen in haver



Mangaan gebreksverschijnselen in bieten

Het bleek niet mogelijk te zijn om in het materiaal uit de genoemde gebieden in zijn geheel tussen zieke en gezonde grond onderscheid te maken, zoals dat bij het onderzoek van de veldjes in de Wieringermeer in 1952 het geval was. Bestudering van het materiaal in afhankelijkheid van een aantal bodemkundige factoren leidde tot de conclusie, dat bij de beoordeling van de mangaantoeestand van de grond het organische stofgehalte een belangrijke rol speelt. Na uitsluiting van sedimenten uit de Biesbosch en de Noordoostpolder, waarop nog nader wordt ingegaan, was ten dele een scheiding tussen zieke en gezonde grond mogelijk, wanneer de gehalten aan reduceerbaar mangaan werden uitgezet tegen de gehalten aan humus (fig. 3). Bij humusgehalten kleiner dan $2\frac{1}{2}$ % blijven de in 1952 in de Wieringermeer getrokken conclusies van kracht. Een gehalte aan reduceerbaar mangaan kleiner dan 60 dpm geeft aanleiding tot gebreksverschijnselen, terwijl behoudens een enkele uitzondering gehalten groter dan 60 dpm een uiterlijk gezond gewas garanderen. Tussen 60 en 70 dpm mangaan bevindt zich een overgangsgebied.

Verhoging van het humusgehalte tot boven $2\frac{1}{2}$ % geeft aanleiding tot gebreksverschijnselen bij hogere mangaangehalten dan 70 dpm. In dit verband kan erop gewezen worden dat ook de praktijkervaring is, dat meer organische stof het optreden van het gebrek in de hand werkt. Boven $2\frac{1}{2}$ % humus worden slechts enkele gezonde gronden met minder dan 100 dpm mangaan aangetroffen, met dien verstande echter, dat ook boven 100 dpm mangaangebreeksverschijnselen mogelijk blijven. Deze ongunstige invloed van de organische stof op de mangaanhuishouding, die mogelijk verband houdt met de vorming van mangaan - organische-stofcomplexen, is nog in onderzoek.

Het vaststellen van de grens van $2\frac{1}{2}$ % bij de beoordeling van de mangaantoeestand is enigszins willekeurig. Het bezwaar tegen het werken met een continu verloopende begrenzing tussen zieke en ten dele gezonde gronden ligt evenwel hierin, dat daarbij een grafische methode voor de onderscheiding moet worden gebruikt.

De monsters uit de Biesbosch en de Noordoostpolder zijn niet in het voorgaande schema onder te brengen. Bij zeer hoge mangaangehalten, ook bij lage gehalten aan organische stof, treedt hier mangaangebreek op. Het zal straks blijken, dat deze gronden ook in ander opzicht afwijkingen in de mangaantoeestand vertonen.

b. Verband tussen gehalten aan slib en reduceerbaar mangaan

Van het Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek kregen we de beschikking over de analyseresultaten van 93 monsters uit de ruilverkaveling Godlinze. Het waren koolzure-kalkhoudende gronden met hoge pH en met organische stofgehalten, die in het algemeen lager waren dan $2\frac{1}{2}$ %. Het gehalte aan reduceerbaar mangaan was in alle gevallen groter dan 85 dpm. In overeenstemming met de conclusies uit fig. 3 komt mangaangebreek op deze gronden niet voor.

In het materiaal uit Godlinze werd het in fig. 4 weergegeven verband tussen slib en reduceerbaar mangaan vastgesteld.

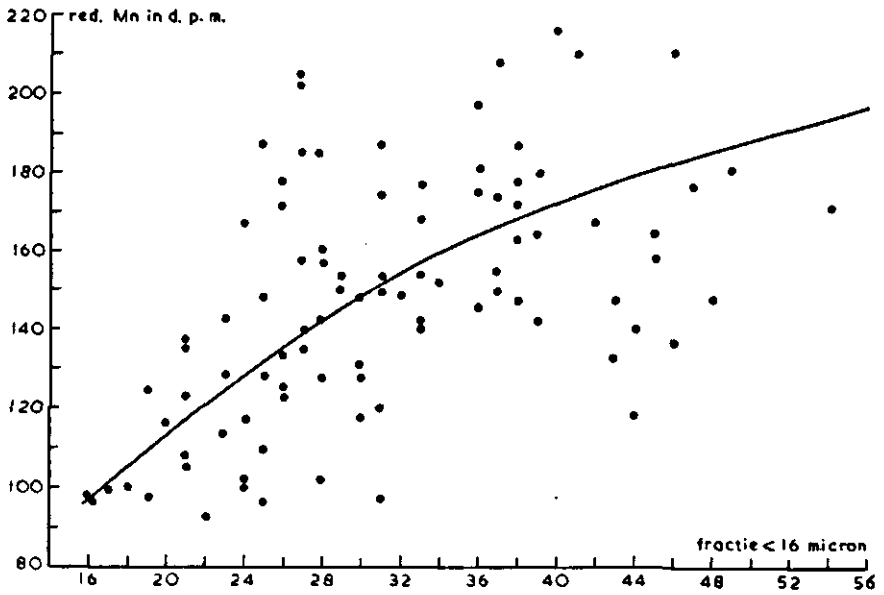
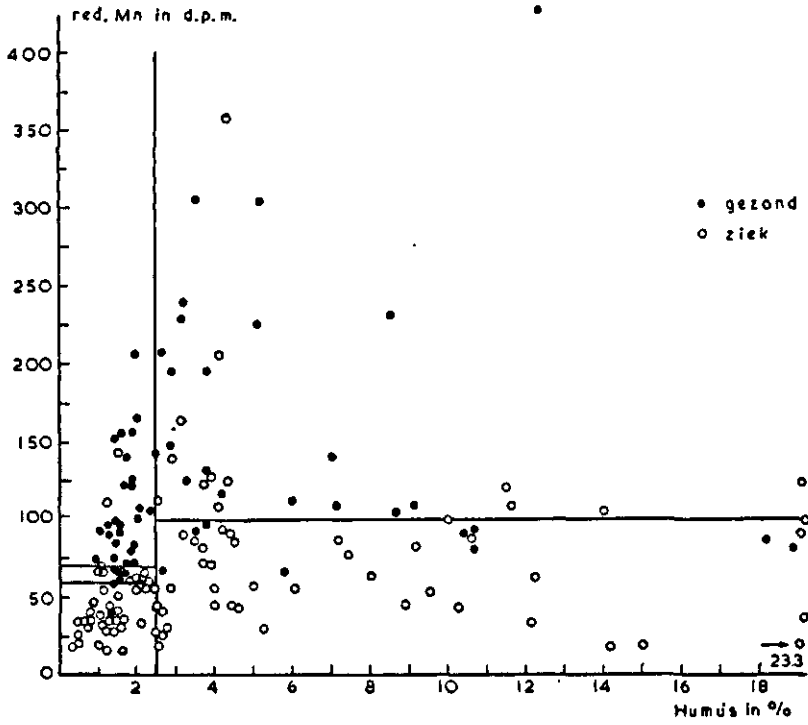
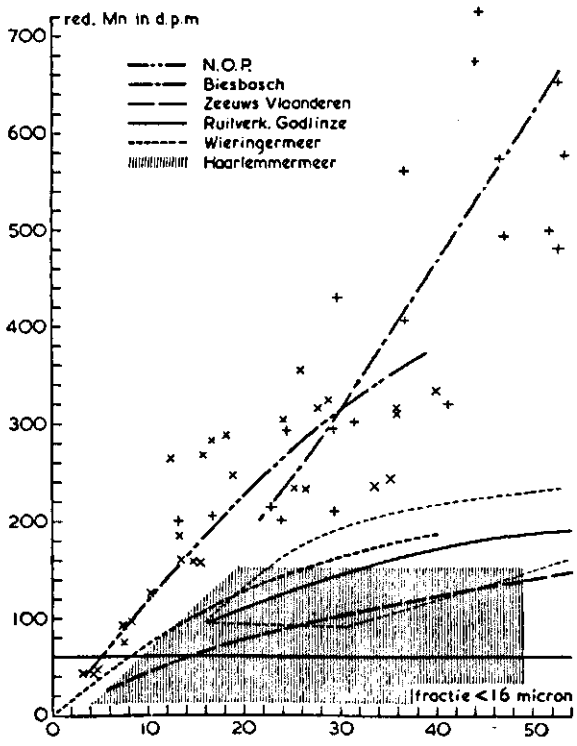


FIG. 3. (links boven). Onderscheiding van zieke en gezonde zavel- en kleigronden t.a.v. mangaan (bieten en granen)

FIG. 4. (links beneden). Verband tussen mangaangehalte en zwaarte van de grond in de ruilverkaveling Godlinze

FIG. 5. (rechts). Verband tussen mangaangehalte en zwaarte van de grond



Deze positieve correlatie tussen mangaan en slib was aanleiding om ook in een aantal van de overige zavel- en kleigronden de mate van samenhang tussen deze factoren te onderzoeken. De resultaten hiervan zijn weergegeven in fig. 5. Ook in sommige andere gebieden bleek dit verband te bestaan, nl. in Zeeuws-Vlaanderen, Wieringermeer, Noordoostpolder en Biesbosch. In de Haarlemmermeer bestond daarentegen deze samenhang niet duidelijk; de spreiding van de punten is door het gearceerde vlak in de grafiek weergegeven. Uit deze grafiek volgt dus, dat in een aantal gebieden bij een gegeven slibgehalte gemiddeld een bepaald gehalte aan reducerbaar mangaan is af te leiden. Opvallend is, dat deze mangaangehalten in de Biesbosch en de Noordoostpolder in vergelijking met die in de overige (inclusief de niet in deze grafiek opgenomen) gebieden extreem hoog zijn. Het is dan ook paradoxaal, dat juist deze gebieden ondanks hun hoge mangaanstatus het gebrek vertonen.

De tot op zekere hoogte vastgestelde grenswaarden voor het optreden van mangaangebrek en het in bepaalde gebieden bestaande verband tussen slib en reducerbaar mangaan zijn in overeenstemming met de praktische ervaring, dat mangaangebrek in het bijzonder op de lichtere gronden optreedt. De grenswaarde van 60 dpm mangaan, waaronder op humusarme gronden het gebrek in ieder geval wordt waargenomen, is in fig. 4 door een horizontale lijn weergegeven.

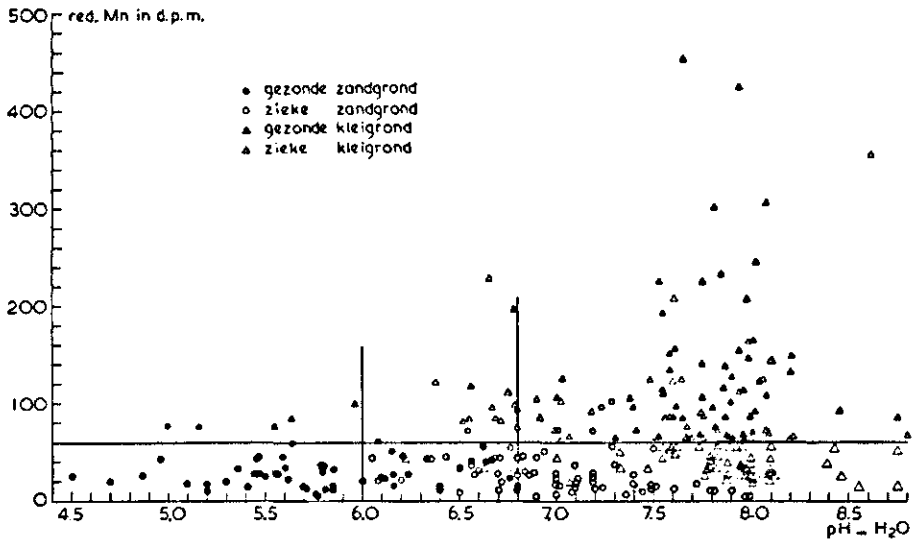


FIG. 6. Onderscheiding van zieke en gezonde zand- en kleigronden t.a.v. mangaan

Humuszandgronden

Het optreden van mangaangebrek is hier slechts van incidentele betekenis, daar doorgaans de pH van deze gronden lager is dan het traject, waarin het gebrek optreedt. Door plaatselijke, te zware bekalking kan echter het gebrek optreden. Een groot aantal monsters, verzameld in de jaren 1949, 1952 en 1954 van zieke plekken in vergelijking met gezonde delen van percelen, waar bieten of granen werden verbouwd, werd onderzocht. De gehalten aan reduceerbaar mangaan in vergelijking met de pH-water van deze monsters zijn weergegeven in fig. 6, waarin tevens het materiaal van zavel- en kleigronden uit fig. 3 is getekend. Het blijkt, dat er geen verschil bestaat 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 grafiek blijkt verder, dat het overgrote deel van de zandgronden minder dan 60 dpm mangaan bevat, dus vergelijkbaar is met de gehalten waarbij op de zwaardere gronden het gebrek altijd optreedt.

Beneden een pH-water van 6,0 treedt op de zandgronden het gebrek niet op, boven een pH-water van 6,8 zijn alle monsters ziek. In fig. 7 zijn de mangaangehalten van een aantal zandgronden tevens uitgezet tegen de pH-KCl. De pH-KCl blijkt even goed bruikbaar te zijn 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 een pH-KCl van 6,2 waren alle monsters ziek. Bij beide pH-waarden treffen we een overgangsgebied aan van 0,8 pH. Waarschijnlijk bestaat in werkelijkheid ten

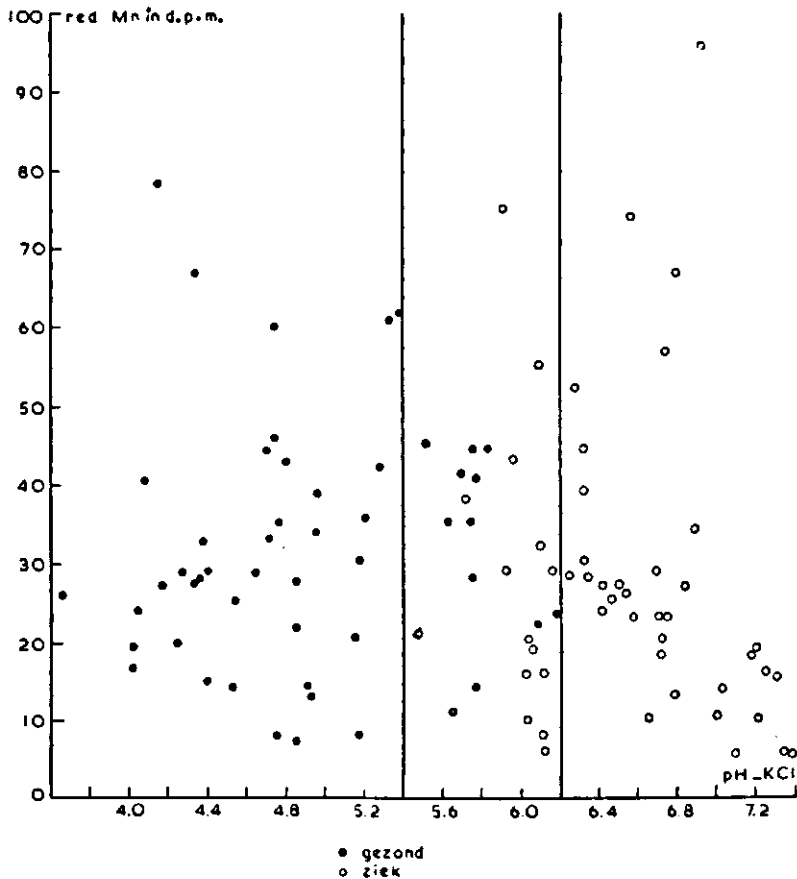


FIG. 7. Onderscheiding van zieke en gezonde zandgronden t.a.v. mangaan

aanzien van het optreden van het gebrek een nauwer grensgebied, doch een be-monstering te velde brengt mee, dat zieke en gezonde grond in dit opzicht niet vol-ledig zijn te scheiden.

SAMENVATTING

De gehalten aan uitwisselbaar mangaan zijn niet verschillend voor gronden met en zonder mangaangebrek.

Met uitzondering van de Biesbosch en de Noordoostpolder is op zavel- en klei-gronden bij humusgehalten kleiner dan $2\frac{1}{2}\%$, mangaangebrek te verwachten, in-dien het gehalte aan reduceerbaar mangaan kleiner dan 60-70 dpm is. Bij hogere

humusgehalten treedt gebrek op tot 100 dpm mangaan, terwijl daarboven gebreksverschijnselen niet uitgesloten zijn.

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

Het optreden van mangaangebrek op humuszandgronden is alleen afhankelijk van de pH. De gehalten aan reduceerbaar mangaan zijn op deze gronden doorgaans kleiner dan 60 dpm.

LITERATUUR

1. KNIPHORST, L. C. E.: Gecombineerde bepaling van het gehalte aan ijzer en mangaan in voedingsmiddelen met behulp van sulfo-salicylzuur en formaldoxime. *Chem. Weekblad* 42 (1946) 311-316 en 328-334.
2. LEEPER, G. W.: Experiments on manganese deficiency ("grey speck") of cereals. *Proc. Roy. Soc. Victoria (N.S.)* 52 (1940) 138-152.
3. —: The forms and reactions of manganese in the soil. *Soil Sci.* 63 (1947) 79-94.
4. PIPER, C. S.: The availability of manganese in the soil. *J. Agr. Sci.* 21 (1930) 762-777.