303 C 59.

COMPONENTEN VAN HET FOSFAAT IN DE GROND WELKE BETROKKEN ZIJN BIJ DE FOSFAATVOORZIENING VAN DE PLANT

H. A. SISSINGH

NN08201.301

STELLINGEN

I

Laboratoriumonderzoek naar de fosfaatvruchtbaarheid van de grond dient principieel te geschieden onder reactieomstandigheden, waarbij per gewichtseenheid grond evenveel bodemfosfaat aan de evenwichtsreacties deelneemt als in de bodem.

Dit proefschrift.

II

De in de practijk wel eens geuite bezwaren tegen het gebruik van superfosfaat op grasland gelden niet voor het gekorrelde product.

III

De conclusie van DE LA LANDE CREMER en KOLENBRANDER, volgens welke superfosfaat een ondoelmatig middel zou zijn voor de conservering van stikstof in stalmest en gier, is onjuist.

L. C. N. DE LA LANDE CREMER en G. J. KOLENBRANDER. Landbk. Tijdschr. 1960, no. 12, p. 470–481.

IV

In de oliepalmcultuur dient bij de beoordeling van het effect van de bemesting rekening gehouden te worden met de regenval, vooral die van ongeveer 31 maanden voorafgaande aan de rijping van de vruchten.

J. D. FERWERDA en J. HEMPTINNE. – Rapport Dépt. des Recherches- Plantations LEVER au Congo. 1960 (niet gepubliceerd).

V

Het verdient aanbeveling om *Stylosanthes gracilis* te gebruiken als bodembedekker bij overjarige cultures in de tropen.

H. BOTTON. – Journ. d'Agric. Trop. et de Bot. 1958, p. 45–176.

VI

Indien bij de bodemclassificatie het fosfaat in de waardering wordt betrokken, dient rekening gehouden te worden met het feit, dat het gedrag van de grond in reacties met fosfaationen voor de fosfaatvoorziening van de plant veel belangrijker kan zijn dan de fosfaatrijkdom.

R. SCOTT RUSSELL, Zeitschr. f. Pflanzenern. D.u. Bodenk. 1959, Band 84, Heft 1–3, p. 63–75.

VII

In humide klimaten is het effect van regelmatige bekalking, voorzover het de verandering in de aard van de fosfaatverbindingen betreft, te beschouwen als een verjonging van de bodem.

P. H. HSU en M. L. JACKSON, Soil Sc. 1960, vol. 90 no. 1, p. 16–24.

VIII

De wortelpotentiaal, gemeten in oplossingen met ionen van verschillende valentie kan in belangrijke mate beïnvloed zijn door de diffusiepotentiaal in de wortel.

J. H. GROBLER, Diss. Univ. Amsterdam 1959.

IX

Het blijven voortbestaan van verkeerde voedingsgewoonten en van onjuiste opvattingen omtrent de samenstelling en het gebruik van voedingsmiddelen vindt zijn oorzaak voornamelijk in het feit dat voedingsleer noch bij het lager- noch bij het algemeen middelbaar onderwijs een verplicht leervak is.

F.A.O. Nutrition Meetings Report Series no. 26, 1960.

X

De gevaren, welke optreden bij besmetting van voedingsmiddelen met radioactieve stoffen, kunnen aanzienlijk worden verminderd, wanneer bepaalde principes, afgeleid uit de ter zake verrichte onderzoekingen, worden toegepast.

(Supplement to the) Report of the F.A.O. Expert Committee on Radioactive Materials in Food and Agriculture (Rome, 30 nov.–11 dec. 1959).

Proefschrift Ir. H. A. SISSINGH,
Wageningen, april 1961.

COMPONENTEN VAN HET FOSFAAT IN DE GROND WELKE BETROKKEN ZIJN BIJ DE FOSFAATVOORZIENING VAN DE PLANT

COMPONENTS OF THE PHOSPHATE IN THE SOIL AS RELATED TO THE PHOSPHATE SUPPLY OF PLANTS

Dit proefschrift met stellingen van

HARMANNUS ANDRIES SISSINGH,

landbouwkundig ingenieur, geboren te Tegal, 25 december 1916, is goedgekeurd door de promotor, Dr. A. C. SCHUFFELEN, hoogleraar in de landbouwscheikunde.

De Rector Magnificus der Landbouwhogeschool
W. F. EIJSVOOGEL

Wageningen, 15 maart, 1961

COMPONENTEN VAN HET FOSFAAT IN DE GROND WELKE BETROKKEN ZIJN BIJ DE FOSFAATVOORZIENING VAN DE PLANT

WITH A SUMMARY

COMPONENTS OF THE PHOSPHATE IN THE SOIL AS RELATED TO THE PHOSPHATE SUPPLY OF PLANTS

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD
VAN DOCTOR IN DE LANDBOUWKUNDE
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS, IR. W. F. EIJSVOOGEL,
HOOGLERAAR IN DE HYDRAULICA, DE BEVLOEIING, DE WEG-
EN WATERBOUWKUNDE EN DE BOSBOUWARCHITECTUUR,
TE VERDEDIGEN TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT
VAN DE LANDBOUWHOGESCHOOL TE WAGENINGEN
OP VRIJDAG 28 APRIL 1961 TE 16 UUR

DOOR

H. A. SISSINGH

H. VEENMAN & ZONEN N.V. - WAGENINGEN - 1961

Aan de nagedachtenis van mijn Ouders
Aan mijn Vrouw en Kinderen

VOORWOORD

Bij het gereedkomen van dit proefschrift gaan mijn gedachten uit naar al diegenen, die mij bij de totstandkoming hiervan terzijde hebben gestaan of behulpzaam zijn geweest.

Hooggeleerde SCHUFFELEN, hooggeachte promotor, het is tot U, dat ik mij in de allereerste plaats wil richten.
In de afgelopen jaren zijn Uw belangstelling voor mijn werk en Uw aanmoediging hierbij een grote steun en stimulans geweest. Uw waardevolle suggesties voor de opzet van het onderzoek en Uw critisch oordeel bij de interpretatie van de resultaten hebben in belangrijke mate tot de totstandkoming van dit proefschrift bijgedragen.
Gedurende drie jaren heb ik voor het uitvoeren van het onderzoek op het Laboratorium voor Landbouwscheikunde gastvrijheid genoten. Wel zeer gaarne maak ik van deze gelegenheid gebruik U voor dit alles mijn bijzondere erkentelijkheid te betuigen, daarbij de wens uitsprekend, dat het gelegde contact van blijvende aard moge zijn.

Hooggeleerde HUDIG, Uw colleges en het nauwere contact met U in latere jaren wekten mijn belangstelling op voor de landbouwscheikunde. Ik ben U hiervoor ten zeerste erkentelijk.

Hooggeleerde EDELMAN, Uw boeiende colleges en Uw instructieve excursies hebben er in belangrijke mate toe bijgedragen, dat ik destijds de agrogeologie als keuzevak in mijn ingenieursstudie opnam. Gaarne zeg ik U dank voor Uw aandeel in mijn wetenschappelijke vorming.

Hooggeleerde KUIPER, het was voor mij een groot voorrecht over de wiskundige gedeelten van mijn proefschrift zo uitvoerig en vruchtbaar met U van gedachten te hebben kunnen wisselen. Hiervoor dank ik U zeer.

Hooggeleerde FERWERDA, U ben ik zeer erkentelijk voor de tijd, die U hebt willen geven om met mij enkele onderwerpen op het gebied van de tropische landbouwplantenteelt te bespreken.

Hooggeleerde TENDELOO, door Uw colleges werd de basis gelegd voor mijn kennis van de physische chemie. Gezien de aard van mijn onderzoek behoeft het geen betoog, dat deze kennis mij goed te stade is gekomen.

Hooggeleerde DEN HARTOG, mijn belangstelling voor de voedingsleer heeft zich eerst na het afsluiten van mijn ingenieursstudie ontwikkeld. Zoals U bekend is, staat deze belangstelling rechtstreeks in verband met de opleiding, die mijn echtgenote, onder meer van U, ontving.
Dat U mij behulpzaam hebt willen zijn bij het verder uitwerken van enkele gedachten op dit gebied, stemt mij tot dankbaarheid.

Zeergeleerde BROESHART, zeer veel dank ben ik je verschuldigd voor de daadwerkelijke hulp, de opbouwende critiek en de aanmoediging, die ik bij het onderzoek en bij de samenstelling van het proefschrift van je mocht ondervinden. Ondanks de overstelpende drukte in je werkzaamheden heb ik vele malen – en niet tevergeefs – een beroep op je hulpvaardigheid mogen doen en heb ik daarbij kunnen profiteren van je veelzijdige kennis en ervaring op dit terrein van wetenschap. Ook voor het vertalen in het engels van de samenvatting dank ik je zeer.

Van de leden van de staf en het overige personeel van het Laboratorium voor Landbouwscheikunde heb ik steeds spontaan alle gevraagde medewerking gekregen. Ik zeg hen dan ook gaarne dank hiervoor.

To Ing. A. VAJNBERGER I am indebted for his devoted assistance in my investigations. I wish him success with his work in Yugoslavia.

De Directies van de:
Albatros Superfosfaatfabrieken N.V., Utrecht,
Eerste Nederlandsche Coöperatieve Kunstmestfabriek, Vlaardingen,
Nieuwe Nederlandsche Maatschappij tot vervaardigen van spiegelglas, glazen voorwerpen en chemische producten N.V., Sas van Gent,
Coenen & Schoenmakers N.V., Veghel,
tezamen het bestuur vormend van de Stichting Voorlichtingsdienst voor Superfosfaat te Wageningen, stelden mij op zeer ruime wijze in de gelegenheid om gedurende enkele jaren fosfaatonderzoek aan grond en planten te verrichten en de verkregen resultaten tot een proefschrift uit te werken.

Bij de keuze van het onderwerp van mijn studie werd mij een grote mate van vrijheid gelaten.

Zeer gaarne geef ik hierbij uiting aan mijn gevoelens van grote erkentelijkheid voor het in mij gestelde vertrouwen.

INHOUD

pag.

INLEIDING 11

HOOFDSTUK I. DE UITWISSELING VAN FOSFAATIONEN IN DE GROND . . . 14
Inleiding 14
Theoretisch gedeelte 15
De toestand van evenwicht in een grondsuspensie 15
De uitwisseling van fosfaationen volgens één reactie 15
De uitwisseling van fosfaationen volgens een aantal gelijktijdig verlopende reacties 17
Grafische analyse van het verloop van de radioactiviteit in de oplossing 19
Experimenteel gedeelte 20
Proeven met grondsuspensies – Experiment 1 20
De analyse van het radioactiviteitsverloop 25
Samenvatting der resultaten 29
Discussie 29
Toetsing van combinaties van verschillende parameter-waarden . 29
Uitkomsten van de proeven 30
Conclusies 34

HOOFDSTUK II. DE ISOTOPISCH UITWISSELBARE FRACTIE VAN HET BODEMFOSFAAT 36
Inleiding 36
Theoretisch gedeelte 37
De wijze van berekening van de L- en de E-waarde 37
De distributie van ^{32}P over verschillende componenten van het bodemfosfaat 39
De invloed van de ^{32}P distributie op de L- en de E-waarde, wanneer het isotopisch evenwicht niet volledig is bereikt 39
Het gedrag van de L-waarde onder gevarieerde omstandigheden . 40
Experimenteel gedeelte 47
A. Cultuurproeven ter bestudering van het gedrag van de L-waarde onder gevarieerde omstandigheden 47
Cultuurproef met variaties zowel in de hoeveelheid van een grond per pot, als in de fosfaattoestand – Experiment 2 47
De correctie voor fosfaat afkomstig uit de kiemzaden 48
L-waarden 50
Verschillen tussen de $\bar{L}$-waarden voor objecten met eenzelfde waarde $100 \frac{F}{g}$ 52
Verschillen tussen de gemiddelden $\bar{\bar{L}}$ van groepen van objecten met verschillende waarden $100 \frac{F}{g}$ 53
De proportionele standaardafwijking van de variabelen R, r, P, F en g 54
Cultuurproeven met verschillende grondsoorten en gevarieerde fosfaattoestand – Experiment 3 54

L-waarden 55
De proportionele standaardafwijking van de variabelen R, r, P, F en g 57
Conclusies 58
B. Proeven met grondsuspensies ter bepaling van het isotopisch uitwisselbare bodemfosfaat 58
De overeenkomst in de aard van de E- en de L-waarde 58
Bepaling van E-waarden van de Wageningen-grond met NaCl-oplossingen – Experiment 4 59
E-waarden 60
Bepaling van E-waarden van de gronden Mantinge, Oss en N.O.P. met een NaCl-oplossing – Experiment 5. 61
E-waarden 61
Bepaling van E-waarden van de gronden Mantinge, Oss en N.O.P. met een $CaCl_2$-oplossing – Experiment 6 62
E-waarden 62
Enkele factoren die van invloed zijn op de betrouwbaarheid van de E-waarde 62
Vergelijking van de L- en de E-waarden 63
C. Bepaling van E-citr.-waarden in grondextracten van citroenzuuroplossingen van gevarieerde concentratie – Experiment 7 . . . 64
E-citr.-waarden 65
Conclusies 67

HOOFDSTUK III. DE VOOR PLANTEN OPNEEMBARE FRACTIE VAN HET FOSFAAT IN DE GROND 69
Inleiding 69
Ionenopname uit voedingsoplossingen 69
Ionenopname uit de bodemoplossing 69
Grondonderzoek op fosfaat 70
Theoretisch gedeelte 70
De potentiële hoeveelheid opneembaar fosfaat 70
De fosfaatconcentratie van de bodemoplossing 71
De reële hoeveelheid opneembaar fosfaat 72
Experimenteel gedeelte 73
A. Fosfaatopname uit grond door planten 73
Het algemene beeld van de fosfaatopname bij gevarieerde fosfaattoestand in proefreeksen met vaste hoeveelheden grond per pot 74
Proeven met Oss-grond – Experiment 2 74
Proeven met de gronden Mantinge, N.O.P. en Wageningen – Experiment 3 76
Conclusies met betrekking tot het algemene beeld van de fosfaatopname 77
De betrekking tussen de hoeveelheid van een grond met een bepaalde fosfaattoestand en de hoeveelheid door planten eruit opgenomen fosfaat 77
De toename van Q, de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat per 100 g grond, door fosfaatbemesting 80
Het resterende, in de grond achtergebleven deel van de potentiële hoeveelheid opneembaar fosfaat 81

Fosfaatfixatie tijdens de opnameperiode 81
De opname van fosfaat en de productie van organische stof . . . 82
B. Fosfaatonttrekking aan grond met behulp van ionenuitwisselaars 84
Is de – voor een bepaalde plantensoort – reële hoeveelheid opneembaar fosfaat door laboratoriumonderzoek van de grond te bepalen? 84
Een proef met ionenuitwisselaars – Experiment 8 85
Resultaten 87
Vergelijking van het door ionenuitwisselaars aan de grond onttrokken fosfaat met de Q-waarden 88
Conclusie en nabeschouwing 89

APPENDIX I
Onderzoek naar de invloed van de radioactieve straling van ^{32}P op de vorming van organische stof en op de opname van fosfaat door haverplanten – Experiment 9 90

APPENDIX II
Principes en techniek van de bepalingen 93

APPENDIX III
De standaardafwijking en het gewicht van de L-waarde 102

APPENDIX IV
Waarnemingen en afgeleide waarden 105

SAMENVATTING 116
SUMMARY 121

BETEKENIS VAN DE GEBRUIKTE SYMBOLEN 126
MEANING OF THE SYMBOLS 127
LITERATUUR 129

INLEIDING

De opname van minerale plantenvoedingsstoffen uit de bodem door plantewortels speelt zich af in een heterogeen milieu, waarin als belangrijkste componenten kunnen worden onderscheiden:

a. de *gronddeeltjes*, die in hun sorptiesfeer ionen en verbindingen in meer of minder mobiele toestand gebufferd houden en die tevens de minerale reserve bevatten.
b. de *bodemoplossing*, die ionen en verbindingen bevat in concentraties, welke enerzijds worden beheerst door physisch chemische uitwisselingsreacties met de sorptiesfeer der gronddeeltjes, anderzijds door de opname van bepaalde stoffen door de plantewortels.
c. de *gasvormige fase* in de bodem, waarvan de samenstelling (CO_2- en O_2-spanning) invloed heeft op de intensiteit van bepaalde levensverrichtingen van de planten en daardoor ook op de opname van minerale voedingsstoffen.
d. de *micro- en macro-organismen* in de bodem, die bijdragen tot het ontsluiten en in omloop houden van minerale stoffen.
e. de *plantewortels*, die – in opgeloste toestand verkerende – plantenvoedingsstoffen uit de bodemoplossing opnemen met een selecterend biochemisch mechanisme.

Uit de mogelijkheid planten ook op een voedingsoplossing bij voldoende aëratie volledig tot ontwikkeling te kunnen brengen blijkt, dat de aanwezigheid van gronddeeltjes geen essentiële voorwaarde is voor de opname van de voedingsstoffen als zodanig. De gronddeeltjes vervullen door hun sorberende eigenschappen echter een belangrijke rol door het feit, dat ze een compenserende invloed hebben op concentratieveranderingen van de bodemoplossing, onder andere die, welke optreden bij bemesting, bij onttrekking van plantenvoedingsstoffen door de wortels en bij verandering van de vochtgraad van de grond.

De concentratie-regulerende werking is voor practische plantenteelt onmisbaar. In experimenten met voedingsoplossingen moet dan ook door regelmatige verversing de concentratie der voedingsstoffen min of meer op het vereiste niveau gehouden worden.

Het systeem grond-bodemoplossing-plantewortel kan in twee afzonderlijke, beter controleerbare delen worden bestudeerd, zonder ernstig afbreuk te doen aan de principes, die voor het functioneren van het gecombineerde systeem gelden.

Dit zijn:

a. het systeem *grond-oplossing*, in een voor onderzoek geschikte vorm gerealiseerd in de *grondsuspensie*.
b. het systeem *oplossing-plantewortel*, waarvan de *cultuur op voedingsoplossing* een bruikbaar model is.

De opname van voedingsstoffen uit grond door de wortels is op te vatten als het resultaat van de simultane werking van factoren, die in elk der systemen invloed uitoefenen op de stofverplaatsingen.

In een grondsuspensie vindt, als gevolg van de warmtebeweging der moleculen, een voortdurende uitwisseling tussen vloeistof en gronddeeltjes plaats.

Wanneer niets aan de suspensie wordt toegevoegd of onttrokken, leidt deze uitwisseling na verloop van tijd tot een toestand van evenwicht.

Toevoeging of onttrekking van componenten aan het systeem verstoort het evenwicht met het gevolg, dat de concentraties veranderen. Na verloop van tijd zal dan weer een toestand van evenwicht ontstaan met evenwichtsconcentraties, die bij de gewijzigde omstandigheden passen en die dus in het algemeen niet gelijk zullen zijn aan de concentraties van de eerste evenwichtstoestand.

In het systeem grond-oplossing-plantewortel heeft voortdurend selectieve opname van plantenvoedingsstoffen uit de bodemoplossing plaats.

De concentratieveranderingen in de oplossing hebben enerzijds invloed op het verloop van de nalevering van de onttrokken stoffen uit de voorraad in de grond, anderzijds op de opname ervan door de plant.

Vele onderzoekers hebben de ionenopname door planten in proeven met voedingsoplossingen bestudeerd.

De „specifieke-carrier"-theorie, ontwikkeld door VAN DEN HONERT (1937) en anderen, beschrijft de snelheid van de ionenopname als een functie enerzijds van de ionenconcentratie, anderzijds van de in gedissocieerde toestand verkerende fractie van een – voorlopig nog hypothetische – verbinding, die metabolisch door de plant zou zijn gevormd.

Deze in de wortel werkzame verbinding duidt men aan als „carrier".

De specifieke werkzaamheid van de carrier komt tot uiting in het verschijnsel, dat ionen, die chemisch weinig verwantschap bezitten, vrijwel onafhankelijk van elkaar worden opgenomen. Nauw verwante ionensoorten als K^+ en Rb^+ worden daarentegen, bijvoorbeeld bij gerst, door eenzelfde carrier opgenomen, zoals blijkt uit de concurrentie bij de opname (EPSTEIN en HAGEN, 1952).

Pogingen om de opname van voedingsstoffen uit grond wiskundig te beschrijven zijn onder meer gedaan door WIKLANDER (1952).

Hierbij werd rekening gehouden met het effect van drie groepen van factoren, namelijk:

1. eigenschappen van de grond, die betrekking hebben op de opneembare hoeveelheid van een bepaalde plantenvoedingsstof.
2. eigenschappen van de grond, die de opneembaarheid beïnvloeden.
3. eigenschappen van de plant, die de opneembaarheid beïnvloeden.

De door WIKLANDER opgestelde differentiaalvergelijking heeft betrekking op de opnamesnelheid op een bepaald tijdstip.

De integraal naar de tijd, dat is de hoeveelheid ionen, die over een bepaalde periode door de planten wordt opgenomen, is hieruit niet exact af te leiden.

Het resultaat van zijn beschouwingen demonstreert, tot welke gecompliceerde betrekkingen de beschrijving leidt, zelfs wanneer vrij eenvoudige condities als uitgangspunt worden gekozen.

Door deze analyse van factoren wordt nog eens duidelijk gesteld, dat de ionenopname niet alleen door eigenschappen van de grond wordt bepaald.

Hieruit volgt, dat zelfs wanneer met bepaalde methoden van grondonderzoek waarden werden verkregen, die een juiste maat zouden zijn voor de invloed van chemische eigenschappen van de grond op de ionenopname, toch geen universeel geldend verband gevonden zou kunnen worden met de door planten opgenomen hoeveelheden der betreffende ionensoorten.

Omgekeerd bemoeilijkt het ontbreken van goede referentiewaarden de controle op de juistheid van de methode van grondonderzoek.

Voor dit proefschrift zijn het gedrag en de methode van bepaling van de isotopisch uitwisselbare fractie van bodemfosfaat onderzocht in cultuurproeven met haver en in proeven met grondsuspensies.

Het eerste hoofdstuk handelt over de kinetica van fosfaationen in grondsuspensies.

De uitkomsten van de hiervoor uitgevoerde experimenten geven een indruk van het verloop van de uitwisseling van fosfaationen tussen oplossing en vaste fase en laten tevens toe te concluderen, dat de isotopisch uitwisselbare fractie van het bodemfosfaat heterogeen van samenstelling is.

De berekening van de hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat (L- of E-waarde) is gebaseerd op de veronderstelling, dat in het experiment isotopisch evenwicht, althans voor een bepaald gedeelte van het bodemfosfaat, is bereikt.

Voor de L-waarde (bepaald in cultuurproeven) is nagegaan, welke consequenties het voor de interpretatie van deze waarde zou hebben, wanneer het veronderstelde isotopisch evenwicht niet volledig zou zijn bereikt (hoofdstuk II).

Voorts zijn de hoeveelheden fosfaat, die door haverplanten werden opgenomen, vergeleken met die, welke in grondsuspensies door ionenuitwisselaars aan grond van gelijke fosfaattoestand werden onttrokken (hoofdstuk III).

HOOFDSTUK I

DE UITWISSELING VAN FOSFAATIONEN IN GRONDSUSPENSIES

INLEIDING

In potculturen kan worden vastgesteld, dat planten in de loop van enkele maanden vele malen meer fosfaat opnemen, dan zich aan het begin van de proef in het bodemvocht bevindt (PARKER, 1927 en FRIED en SHAPIRO, 1956).

Hieruit volgt, dat het niveau van fosfaatvoorziening van de plant in hoofdzaak wordt bepaald door de snelheid en de capaciteit van fosfaatnalevering door de grond. De beschikbaarheid van fosfaatverbindingen in de grond zal dan ook in hoge mate afhangen van de vraag, met welke snelheid hieruit fosfaat kan worden nageleverd aan de bodemoplossing, wanneer de planten fosfaat eraan onttrekken.

Nalevering is het netto-effect van de uitwisseling van fosfaationen, welke plaats vindt tussen gronddeeltjes en bodemoplossing.

Met behulp van ^{32}P kan het verloop van deze uitwisseling in grondsuspensies worden bestudeerd.

MC AULIFFE en medewerkers (1947) bepaalden op verschillende tijdstippen na toevoeging van carrier-free ^{32}P aan een in evenwicht zijnde grondsuspensie, de waarde van de verhouding:

$$^{32}P \text{ in de vaste fase}/^{32}P \text{ in de oplossing.}$$

Het verloop van deze waarde leidde tot de conclusie, dat het toegevoegde ^{32}P uitwisselt met een aantal ^{31}P-componenten van het bodemfosfaat, welke onderling zeer sterk verschillen met betrekking tot de uitwisselsnelheid.

WIKLANDER (1950) voegde aan grond een oplossing van gemerkt fosfaat toe en verving deze na een reactietijd van drie dagen door een niet-radioactieve fosfaatoplossing van gelijke concentratie.

Uit de toename van de radioactiviteit van de oplossing werd een indruk verkregen van de snelheid, waarmede het door de grond gebonden gemerkte fosfaat werd uitgewisseld tegen het fosfaat in de oplossing.

SCOTT RUSSELL en medewerkers (1954) onderzochten de fosfaatuitwisseling bij diverse stoffen zoals kunsthars-anionenuitwisselaar bezet met fosfaationen, verschillende vaste fosfaatverbindingen en gronden.

Evenals bij de proeven van MC AULIFFE werden de onderzochte systemen eerst zeer dicht bij de evenwichtstoestand gebracht. Vervolgens werd carrier-free ^{32}P in een klein volume vloeistof toegevoegd en het verloop van de daling der radioactiviteit van de oplossing waargenomen.

Het gehandhaafd blijven van de ^{31}P-evenwichtstoestand gedurende de uitvoering van de proef schept de mogelijkheid een eenvoudig en toch fundamenteel uitgangspunt te stellen voor de afleiding van een vergelijking, waarmede het verloop van de ^{32}P-concentratie van de oplossing kan worden beschreven.

In deze vergelijking, waarvan onder meer IMRE (1931) een discussie met toepassingen geeft wordt de activiteit van de oplossing geschreven als som van n exponentiële functies van de tijd (t) van het type ae^{-bt}, en wel voor elke fosfaatcomponent één.

Elke der parameters a of b is bepaald door de combinatie van alle hoeveelheden en uitwisselsnelheden der n componenten.

SCHEFFER en ULRICH (1958) onderscheidden op deze wijze zes fracties van het isotopisch uitwisselbare bodemfosfaat met zeer verschillende reactiesnelheden.

Dit hoofdstuk omvat de beschrijving van proeven, uitgevoerd volgens hetzelfde principe, met een viertal gronden, welke ook in de later te behandelen cultuurproeven werden gebruikt.

Ter verduidelijking van de betekenis der uitkomsten (de a- en b-waarden en de evenwichtsactiviteit x_{eq}) is de afleiding van bovengenoemde vergelijking eveneens weergegeven.

THEORETISCH GEDEELTE

De toestand van evenwicht in een grondsuspensie

De toestand van kinetisch evenwicht in een grondsuspensie wordt gekenmerkt door het constant blijven van de concentraties van alle aan de reacties deelnemende stoffen in elk der fasen van het systeem. Van elk der componenten moet zich dan per tijdseenheid evenveel van de oplossing naar de vaste fase verplaatsen als in tegengestelde richting.

De constante concentraties der componenten kunnen hier uiteraard geen informatie geven omtrent het verloop der verplaatsingen.

Wordt door enige oorzaak het evenwicht verstoord, dan zijn de concentraties tijdelijk aan verandering onderhevig als gevolg van het overheersen van de verplaatsingen in één der richtingen. Het verloop der concentratieveranderingen kan dan zéér gecompliceerd zijn, mede door het optreden van interacties tussen de verschillende componenten en vormt daardoor geen bruikbare basis voor een mathematische beschrijving.

Door toepassing van ^{32}P is het mogelijk de kinetische uitwisseling van fosfaationen te bestuderen in de evenwichtstoestand. De gelijkheid van de verplaatsing der componenten in beide richtingen tussen de vaste en de vloeibare fase vormt een eenvoudig en fundamenteel uitgangspunt voor de afleiding van een mathematische betrekking, welke het verloop van de verplaatsing van fosfaationen beschrijft.

De uitwisseling van fosfaationen volgens één reactie

Veronderstelt men het eenvoudige geval, waarbij de uitwisseling van fosfaationen tussen vaste en vloeibare fase slechts volgens één reactie plaats vindt, dan kan voor de evenwichtstoestand de gelijkheid van de ionenverplaatsing per tijdseenheid in beide richtingen worden uitgedrukt in de volgende vergelijking:

$$pX = qY \qquad (1)$$

Hierin zijn: X = de hoeveelheid fosfaationen in de oplossing; Y = de hoeveelheid fosfaationen in de vaste fase en zijn p en q constanten, die afhankelijk zijn van de evenwichtstoestand en die onder meer ook samenhangen met het volume van de oplossing en met de respectievelijke ionenactiviteitscoëfficiënten.

Stelt men de totale hoeveelheid in het evenwicht betrokken fosfaat-ionen op E, dan is:

$Y = E - X$ en door substitutie van deze waarde voor Y in vergelijking (1) krijgt men:

$$pX = q\,(E - X) \qquad (2)$$

Wordt aan een in evenwichtstoestand verkerende grondsuspensie een zéér geringe, chemisch onmeetbaar kleine hoeveelheid ^{32}P, met activiteit = R, in een verwaarloosbaar klein volume toegevoegd, dan zal hierdoor geen verandering van enige betekenis in het ^{31}P-evenwicht optreden. (Waar in dit proefschrift sprake is van toevoeging van ^{32}P betreft dit steeds fosfaationen).

Met verloop van tijd verdeelt zich het ^{32}P over al het aan de reacties deelnemend fosfaat in het systeem, dus ook over een deel van het fosfaat in de vaste fase. Derhalve daalt de radioactiviteit van de oplossing.

Indien het ^{32}P op het tijdstip van toevoeging in een toestand verkeert, welke identiek is aan die van het in de oplossing reeds aanwezige ^{31}P, kan de verplaatsing van ^{32}P met dezelfde coëfficiënten p en q worden beschreven als die van ^{31}P.

Is R de radioactiviteit van de toegevoegde hoeveelheid ^{32}P en x de radioactiviteit van het zich, op het tijdstip van beschouwing, in de oplossing bevindende ^{32}P, dan verplaatsen zich per tijdseenheid van de oplossing naar de vaste fase en in tegengestelde richting hoeveelheden ^{32}P met radioactiviteiten van respectievelijk px en q(R–x). Het verschil tussen deze hoeveelheden correspondeert met een daling van de radioactiviteit van de oplossing. Deze daling zal voortgaan, totdat isotopisch evenwicht is bereikt met al het zich in het systeem bevindende aan de reacties deelnemende fosfaat. De specifieke radioactiviteit zal dan voor alle componenten van dit fosfaat gelijk zijn geworden.

In symbolen uitgedrukt:

$$\frac{x_{eq}}{X} = \frac{R - x_{eq}}{E - X}$$

x_{eq} = radioactiviteit van de oplossing in de evenwichtstoestand.

De verandering van de radioactiviteit van de oplossing per tijdseenheid is gelijk aan het differentiaalquotiënt:

$$-\frac{dx}{dt} = px - q\,(R - x) \tag{3}$$

Integratie van deze vergelijking geeft:

$$t = -\frac{1}{p+q} \ln \{(p + q)\,x - qR\} + C \tag{4}$$

Met de randvoorwaarden:

$$x_{t=0} = R$$

en

$$x_{t=\infty} \equiv x_{eq} = \frac{q}{p+q}\,R$$

wordt uit (4) afgeleid:

$$t = -\frac{1}{p+q} \ln \frac{x - x_{eq}}{x_{eq}\,p/q} \tag{5}$$

Stelt men $x_{eq}\,p/q = a$, dan is:

$$\ln (x - x_{eq}) = \ln a - (p + q)t \tag{6}$$

of geschreven als e-macht:

$$x - x_{eq} = a\,e^{-(p+q)t} \tag{7}$$

Vergelijking (6) is een lineaire betrekking tussen $\ln (x - x_{eq})$ en t. Grafisch

tegen elkaar uitzetten van deze veranderlijken geeft een rechte met een gradiënt $-(p + q)$ en een intercept ln a.

Voor de berekening van de waarden $(x - x_{eq})$ dient eerst x_{eq} te worden vastgesteld of zo goed mogelijk geschat, door de reeks activiteitswaarnemingen zolang voort te zetten, tot de activiteit (vrijwel) constant is geworden. (Uiteraard dient het activiteitsverval door desintegratie steeds in rekening te worden gebracht).

Vooruitlopend op de bespreking van de resultaten van het experiment met grondsuspensies, dat voor de bestudering van dit probleem werd uitgevoerd, moet evenwel worden opgemerkt, dat voor dit soort systemen in het algemeen géén rechte ontstaat.

De uitwisseling van fosfaationen volgens een aantal gelijktijdig verlopende reacties

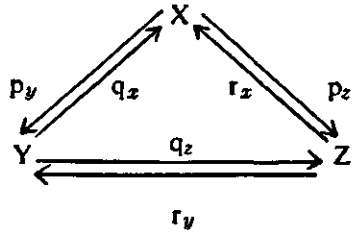
In het voorafgaande werd verondersteld, dat de verplaatsing van het fosfaat uit de oplossing naar de vaste fase zou kunnen worden beschreven als één reactie, gekenmerkt door de constanten p en q.

Het is uiteraard zeer goed mogelijk, dat méér reacties, met onderling verschillende constanten, gelijktijdig verlopen.

In dit geval zal dan tevens rekening gehouden moeten worden met de mogelijkheid, dat ook tussen de componenten onderling nog uitwisseling van fosfaat kan plaatsvinden.

In onderstaande figuur is schematisch aangegeven hoe de situatie zal zijn, wanneer zich in de vaste fase twee verschillende componenten bevinden en deze zowel onderling als met de oplossing fosfaat uitwisselen.

Verondersteld wordt, dat zich in de vaste fase de hoeveelheden Y en Z fosfaat (^{31}P) bevinden, die in evenwicht zijn met de hoeveelheid X fosfaat in de oplossing.



Per tijdseenheid worden hiervan de hoeveelheden p_yX, p_zX, q_xY, q_zY, r_yZ, r_xZ uitgewisseld, zoals in de figuur is aangegeven met de desbetreffende coëfficiënten p_y, p_z enzovoort.

Stelt men de hoeveelheden ^{32}P, die zich op een bepaald tijdstip in de verschillende componenten van het systeem bevinden, analoog hiermee op x, y en z, dan zullen hiervan dezelfde fracties ^{32}P per tijdseenheid worden verplaatst als van de hoeveelheden X, Y en Z van ^{31}P.

Dat zijn dus van ^{32}P de hoeveelheden: p_yx, p_zx, q_xy, q_zy, r_yz en r_xz.

Er kan dan worden gesteld:

$$-(p_y + p_z) = p_1 \qquad -(q_x + q_z) = q_2 \qquad -(r_x + r_y) = r_3$$
$$+ p_y = p_2 \qquad + q_x = q_1 \qquad + r_x = r_1$$
$$+ p_z = p_3 \qquad + q_z = q_3 \qquad + r_y = r_2$$

zodat:

Vervolgens kunnen de x_2-waarden worden berekend uit:

$$x_2 = (x - x_{eq}) - x_1$$

Uitzetten van ln x_2 tegen t moet dan een rechte opleveren, met intercept ln a_2 en gradiënt $-b_2$.

Zijn meer dan twee reacties in het spel, dan is:

$$(x - x_{eq}) - x_1 = x_2 + x_3 + \ldots + x_n$$

Er ontstaat dan uiteraard geen rechte bij het uitzetten van ln $(x - x_{eq} - x_1)$ tegen t.

Nadert de kromme bij relatief hoge waarden van t wèl weer tot een rechte, dan kunnen door extrapolatie de x_2-waarden worden berekend. Op gelijke wijze worden door herhaling van de bewerking ook de x_3- tot en met x_n-waarden voor verschillende tijdstippen verkregen.

Deze bewerking is uiteraard alleen goed uit te voeren, wanneer $b_n \gg \ldots \gg \gg b_2 \gg b_1$.

Van het verloop van fictieve reacties, waarvan b zo hoog is, dat de waarden van de betreffende termen reeds in enkele minuten nagenoeg tot 0 zijn teruggelopen, kunnen met de hier toegepaste proefmethodiek geen bruikbare waarnemingen worden gedaan.

Immers is, door het geleidelijk tot stand komen van de scheiding van vaste en vloeibare bestanddelen bij het filtreren van de suspensies, de juiste contacttijd niet nauwkeurig aan te geven.

Bij zeer lage waarden van t gaat deze onnauwkeurigheid een te grote rol spelen.

Het verloop van de waarde van termen met zeer lage waarden van b, moet worden afgeleid uit waarnemingen bij zeer hoge waarden van t.

De tijdsintervallen voor de bemonstering van de suspensies dienen in dit gebied zeer groot te zijn om nog met voldoende betrouwbaarheid activiteitsdalingen te kunnen vaststellen.

Bij het naderen van de evenwichtsactiviteit x_{eq}, is het verschil $(x - x_{eq})$ in vele gevallen slechts een gering gedeelte van de gemeten waarde x, waardoor de fluctuatie van dit verschil proportioneel hoog kan zijn.

Dit houdt in, dat in de praktijk het waarnemingsgebied ook aan deze zijde begrensd is.

De voorwaarde, dat de b-waarden onderling sterk moeten verschillen, gecombineerd met de omstandigheid, dat met de toegepaste methodiek het waarnemingsgebied bij lage èn hoge waarden van t begrensd is, is de reden, dat het verloop van niet meer dan twee termen goed kan worden gevolgd.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Proeven met grondsuspensies – Experiment 1

Principe

Grondsuspensies, mèt en zonder voorafgaande toevoeging van ^{31}P (NaH_2PO_4), werden gedurende zes dagen geschud, opdat de evenwichtstoestand voor het doel van het experiment voldoende zou zijn benaderd. De electrolyt-

concentratie van de oplossing was 0.01 M $CaCl_2$, met het tweeledig doel namelijk de concentratie van de bodemoplossing te benaderen èn heldere filtraten te krijgen.

Daarna werd, in klein volume, practisch carrier-free ^{32}P als NaH_2PO_4 toegevoegd en vervolgens het schudden voortgezet.

Op vastgestelde tijdstippen werden uit de suspensies monsters genomen. In de filtraten daarvan werd de radioactiviteit gemeten.

Materiaal

Gronden

Mantinge – zéér arme humeuze zandgrond van een pas ontgonnen heideveld.

Oss – zware kleigrond, zéér rijk aan ijzerhumaat, afkomstig van grasland.

N.O.P. – jonge zeeklei, ongeveer 10% koolzure kalk bevattend, afkomstig van bouwland.

Wageningen – humeuze cultuur-zandgrond, zéér rijk aan fosfaat, afkomstig van bouwland.

De grovere fracties werden verwijderd door de gronden over een draadzeef met 50 μ maaswijdte te spoelen.

De doorgelopen suspensies werden vervolgens drooggedampt bij 50 °C.

Weging van de bij 50 °C gedroogde fracties kleiner en groter dan 50 μ leverde de volgende gegevens op.

TABEL 1. Het gehalte van de gronden aan de fractie < 50 μ
TABLE 1. *The content of the fraction < 50 μ of the soils*

Grond *Soil type*	Fractie < 50 μ in % van: *Fraction < 50 μ in % of:*		Hoeveelheid luchtdroge grond, bevattende 5 g van bij 50 °C gedroogde grondfractie < 50 μ *Quantity of air-dry soil containing 5 g of the fraction < 50 μ, dried at 50 °C*
	bij 50 °C gedroogde grond *soil dried at 50 °C*	luchtdroge grond *air-dry soil*	
Mantinge	10.9%	10.8%	46.3 gram
Oss	89.1	77.7	6.44
N.O.P.	80.7	78.5	6.36
Wageningen	17.2	17.1	31.2

Oplossingen

a. 0.01 M $CaCl_2$

b. 0.01 M $CaCl_2$, tevens bevattende NaH_2PO_4 in een concentratie van 10 mg P_2O_5 per 1100 ml.

c. „^{32}P-oplossing", bevattende per 10 ml:
ongeveer 6 μ C ^{32}P op tijdstip „0" van toevoeging en 0,0008 mg $^{31}P_2O_5$ als NaH_2PO_4.

d. ^{32}P-standaard oplossing, bevattende 10 ml ^{32}P-oplossing (opl. c) per 1110 ml.

Suspensies

Aan 5 g van de bij 50 °C gedroogde fractie < 50 μ van elke grond werd 1100 ml van de oplossingen a of b toegevoegd.

Uitvoering van het experiment

De aldus bereide 4 × 2 suspensies werden gedurende zes dagen geschud. Daarna werd aan elk der suspensies 10 ml van de ^{32}P-oplossing (opl. c) toegevoegd en het schudden voortgezet.

Op tijdstip „0" was de ^{32}P-concentratie van de suspensie-vloeistof dus gelijk aan die van de ^{32}P-standaardoplossing (opl. d).

Op de hierna aangegeven tijden na toevoeging van ^{32}P (t = 0), werden monsters van 50 ml uit de suspensies genomen, na direct voorafgaand krachtig omschudden ter bevordering van een proportioneel gelijke onttrekking van vloeibare en vaste delen aan de suspensies.

De bemonsteringstijden waren: 10, 20, 45, 90 minuten, 4, 6, 12, 25, 51 en 97 uren na tijdstip 0.

De monsters werden gefiltreerd. Dit nam ongeveer 10–15 minuten in beslag, waardoor de duur van het contact van de oplossing met de grond voor alle objecten met nagenoeg eenzelfde aantal minuten werd verlengd. Het in rekening brengen van deze filtreertijd bleek practisch geen verschil in uitkomsten te geven voor de later te noemen a_1 en a_2 waarden. Bij de berekening werd hiervoor dan ook geen correctie aangebracht.

De radioactiviteit van de ^{32}P-standaardoplossing en van de filtraten werd gemeten met een vloeistoftelbuis van het fabrikaat „Twenty Century Electronics", type M-6, aangesloten op de G.M.teller-combinatie Philips G.M. 4810+ P.W. 4020.

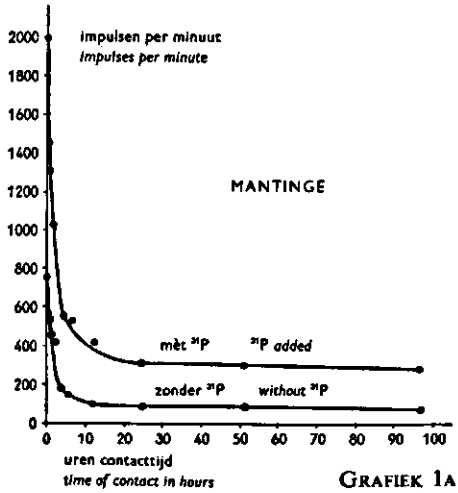
De meetwaarden werden gecorrigeerd op achtergrond, dode tijd en radioactiviteitsverval op basis van 14,3 dagen halveringstijd. (Zie appendix II).

De resultaten werden uitgedrukt in impulsen per minuut herleid tot waarden voor t = 0.

In de filtraten, verkregen aan het einde van de proef, werden de ^{31}P-concentraties bepaald, en uitgedrukt in mg P_2O_5 per 1110 ml oplossing.

Waarnemingen

De grafieken 1a tot en met 1d tonen voor elk der proefobjecten het verloop van de radioactiviteit der filtraten, uitgezet op evenredige schaalverdeling. (Zie ook tabel 3 en in appendix IV de tabellen 24a tot en met f).

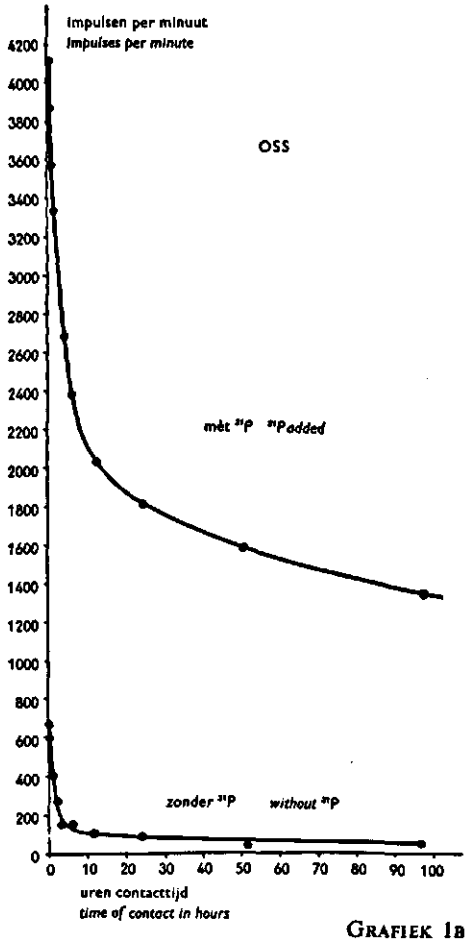


GRAFIEK 1A

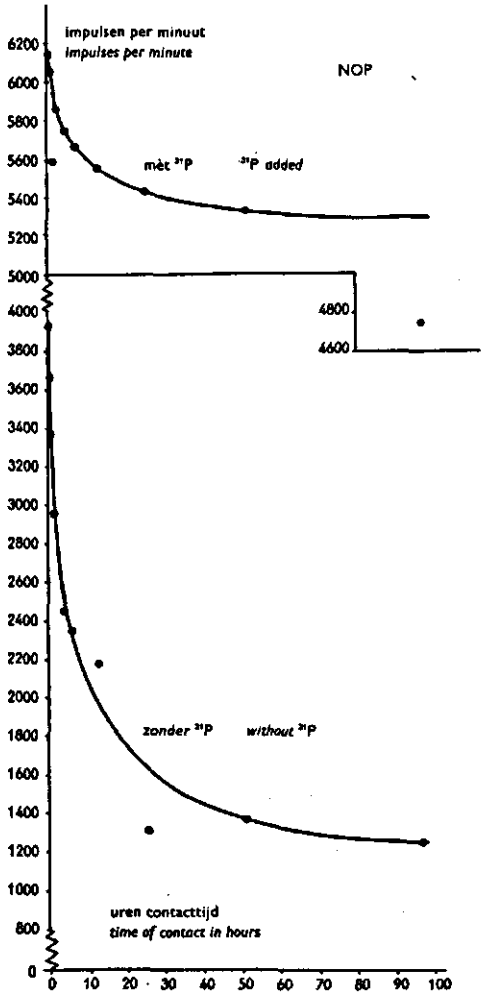
GRAFIEKEN 1A T/M 1D.

Het verloop van de radioactiviteit in filtraten van grondsuspensies (aanvangsradioactiviteit: 8075 impulsen per minuut).

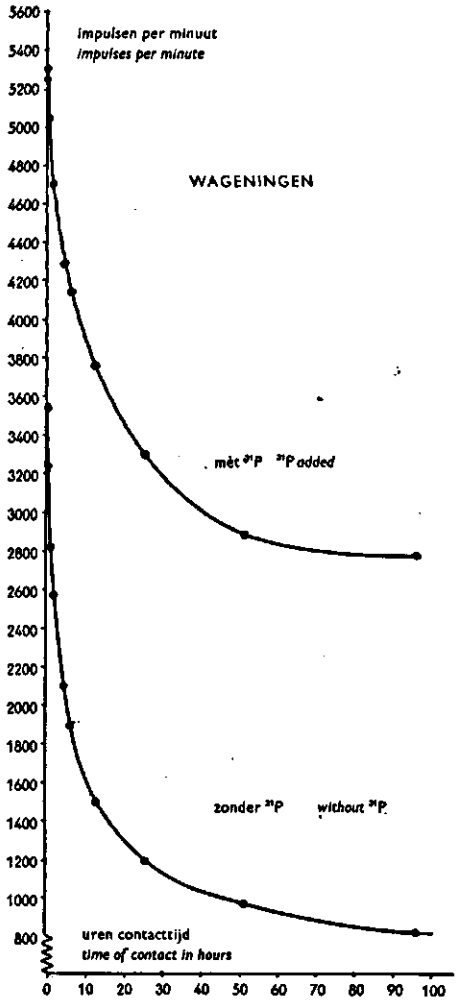
The change in radioactivity in the filtrates of soil suspensions (initial activity: 8075 impulses per minute).



GRAFIEK 1B



GRAFIEK 1C



GRAFIEK 1D

Opvallend is de relatief zeer sterke daling van de radioactiviteit onmiddellijk na de toevoeging van ^{32}P. Met een afnemende dalingssnelheid wordt pas na zeer lange tijd een min of meer stabiele toestand bereikt, waarbij de activiteit van de oplossing als een goede benaderende waarde voor de evenwichtsactiviteit x_{eq} kan worden opgevat.

De aard van het verloop is in overeenstemming met hetgeen op grond van de algemene vergelijking (10) kon worden verwacht.

Door de sterke daling gedurende de eerste minuten valt een belangrijk deel van het dalingsverloop buiten het waarnemingsgebied.

Tussen de verschillende gronden zijn quantitatief grote verschillen in het verloop waar te nemen. De sterkste daling vertoont het object Oss, zonder toevoeging van ^{31}P.

Voorafgaande toevoeging van ^{31}P brengt bij alle gronden het gehele verloop op een hoger activiteitsniveau met een eveneens hogere evenwichtsactiviteit x_{eq}.

Voor de verschillende gronden is de invloed van ^{31}P-toevoeging quantitatief echter zeer verschillend.

Dit blijkt uit tabel 2, waarin zowel de evenwichtsactiviteit, uitgedrukt in procenten van de aanvangswaarde R, als de ^{31}P-concentratie voor de verschillende objecten zijn vermeld.

TABEL 2. De radioactiviteit bij evenwicht en de fosfaatconcentratie aan het einde van de proef
TABLE 2. *The radioactivity at equilibrium and the phosphate concentration at the end of the experiment*

Grond *Soil type*	Zonder/*Without* ^{31}P		Met 10 mg $^{31}P_2O_5$ per 1110ml/*added*	
	$\frac{x_{eq}}{R} \cdot 100$	mg P_2O_5 per 1110 ml (evenwichts-concentratie) (*equilibrium concentration*)	$\frac{x_{eq}}{R} \cdot 100$	mg P_2O_5 per 1110 ml (evenwichts-concentratie) (*equilibrium concentration*)
Mantinge	0.87	0.39	3.34	0.72
Oss	0.24	0.41	14.2	1.88
N.O.P.	15.2	0.21	65.4	7.32
Wageningen	9.81	1.46	33.3	6.35

Van het toegevoegde ^{31}P blijkt een deel door de grond te zijn gebonden. Het vermogen fosfaat te binden is eveneens sterk verschillend voor de verschillende gronden.

De analyse van het activiteitsverloop

Uitvoering van de grafische analyse

Op de wijze, zoals in het eerste gedeelte van dit hoofdstuk werd aangegeven, is nagegaan of het verloop van de radioactiviteit van de oplossing in overeenstemming is met de gestelde verwachting.

De waarden $(x - x_{eq})$ die na schatting van de x_{eq}-waarden uit de meetresultaten x werden berekend, zijn op logarithmische schaal uitgezet tegen de tijd t op lineaire schaal (zie grafieken 2a en -b en tabel 3 alsmede tabellen 24a tot en met -f in appendix IV).

Extrapolatie van het tot een rechte naderende deel van de aldus verkregen krommen levert de waarden x_1 op tijd $t = 0$ gelijk aan de a_1-waarden (vergelijking 10), en ook de x_1-waarden voor alle bemonsteringstijden.

Met behulp van laatstgenoemde waarden is voor alle waarnemingstijden $(x - x_{eq}) - x_1$ berekend. Voor de meeste gevallen ontstaat bij het uitzetten van $\log \{(x - x_{eq}) - x_1\}$ tegen t een reeks punten, die voor het gehele meetgebied practisch op een rechte liggen. Het waargenomen deel van het verloop der reacties kan dus worden beschreven met twee termen ae^{-bt} (vergelijking 10).

Aan de voorwaarde: $x_{eq} + a_1 + a_2 = R$ is echter niet voldaan, zodat voor de volledige beschrijving van het reactieverloop, met inbegrip van het gedeelte binnen de eerste 10 minuten en de filtreertijd, meer termen nodig zijn. In de meeste gevallen is in de meetwaarden op bemonsteringstijden 10, 20, soms ook 45 minuten nog duidelijk de invloed merkbaar van dit met grote snelheid plaatsvindende eerste deel van het verloop der activiteitsdaling. Voortzetting van de

analyse, ter bepaling van de x_3-waarden is echter te speculatief, wegens het geringe aantal punten, en is daarom achterwege gelaten.

Bij de objecten Mantinge – zonder en mèt ^{31}P –, (tabel 24a en -b, appendix IV) vertonen de meetwaarden vrij grote onregelmatigheden.

Voor de andere objecten blijven de verschillen tussen het berekende en het waargenomen verloop in het algemeen beperkt tot enkele procenten van de meetwaarden, met uitzondering van enkele waarden, die ver buiten het te verwachten continue verloop vallen, hetgeen aan onregelmatigheden bij de filtratie of bij de activiteitsmeting moet worden toegeschreven.

In grafiek 2 en tabel 3 is de analyse van het activiteitsverloop weergegeven voor de objecten Oss – zonder en mèt ^{31}P –.

Voor de overige objecten wordt verwezen naar de analysetabellen 24a tot en met -f appendix IV.

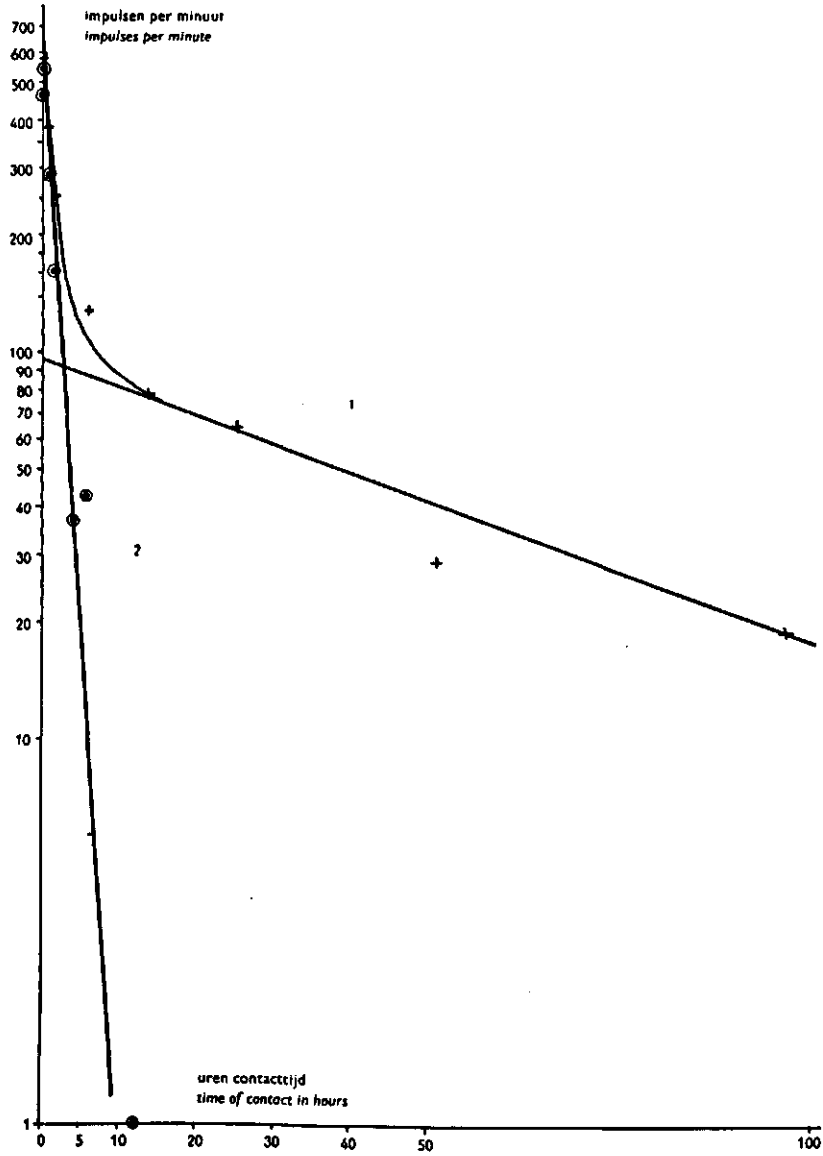
TABEL 3. Analyse van het radioactiviteitsverloop in filtraten van grondsuspensies
TABLE 3. *An analysis of the exponential removal of ^{32}P in the filtrates of soil suspensions*

a. Object: Oss zonder ^{31}P *Oss without ^{31}P*

Contacttijd *Time of contact*	Activiteit in imp./min. = x *Activity*	$(x - x_{eq})$	x_1	$(x - x_{eq}) - x_1$	x_2	$(x - x_{eq}) - (x_1 + x_2)$ (restant) (*rest*)	Restant in % van x *Rest in % of x*
		$x_{eq} = 19$					
0 min.	8075	8056	96	7960	500	+7460	+92.5
10 „	668	649	96	553	470	+ 83	+12.4
20 „	584	565	96	469	420	+ 49	+ 8.4
45 „	400	381	95	286	290	– 4	– 1.0
90 „	274	255	93	162	175	– 17	– 6.2
4 uren/*hours*	146	127	90	37	38	– 1	– 0.7
6 „	149	130	87	43	10	+ 33	+22.2
12 „	99	80	79	1	1	0	0
25 „	83	64	63	1	0	+ 1	+ 1.2
51 „	48	29	41	– 12	0	– 12	–25.–
97 „	38	19	19	0	0	0	0

b. Object: Oss mèt ^{31}P *Oss with ^{31}P*

		$x_{eq} = 1150$					
0 min.	8075	6925	980	5945	1900	+4045	+50.1
10 „	4100	2950	977	1973	1800	+ 173	+ 4.2
20 „	3880	2730	975	1755	1730	+ 25	+ 0.7
45 „	3555	2405	970	1435	1500	– 65	– 1.8
90 „	3330	2180	960	1220	1250	– 30	– 0.9
4 uren/*hours*	2675	1525	920	605	590	+ 15	+ 0.6
6 „	2375	1225	890	335	330	+ 5	+ 0.2
12 „	2020	870	810	60	62	– 2	– 0.1
25 „	1810	660	660	0	0	0	0
51 „	1580	430	430	0	0	0	0
97 „	1355	205	205	0	0	0	0



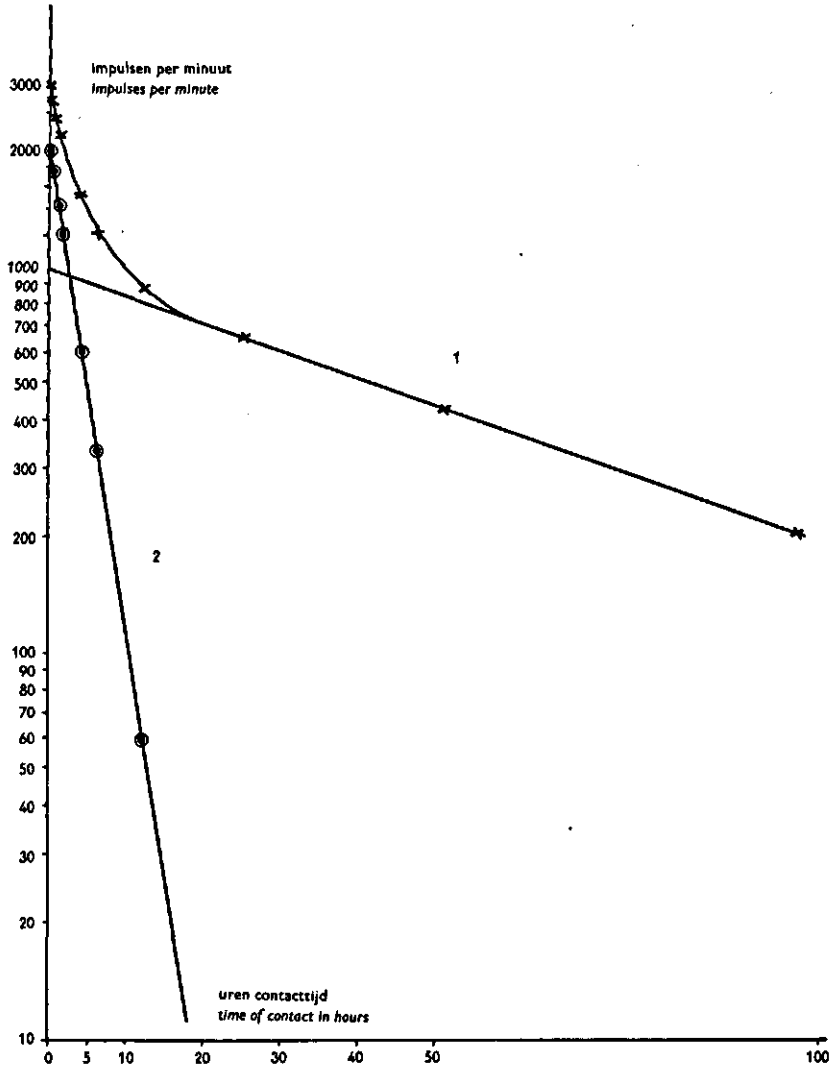
GRAFIEK 2A

Analyse van het radioactiviteitsverloop in het filtraat van de suspensie van Oss-grond, *zonder* toevoeging van ^{31}P.

An analysis of the changes in radioactivity in the filtrate of a suspension of Oss-soil, without *the addition of* ^{31}P.

$a_1 = 96$	$h_1 = 42$ uur (*hours half time of the reaction*)
$a_2 = 500$	$h_2 = 1.0$ uur
$a_1 + a_2 = 596$	$b_1 = 0.017$ uur^{-1}
$x_{eq} = 19$	$b_2 = 0.666$ uur^{-1}
$x_{eq} + a_1 + a_2 = 615$	
$R - (x_{eq} + a_1 + a_2) = 7460$	
$R = 8075$	

$$x - x_{eq} = 96\, e^{-0.017\, t} + 500\, e^{-0.666\, t} + \ldots + a_n e^{-b_n t}.$$



GRAFIEK 2B

Analyse van het radioactiviteitsverloop in het filtraat van de suspensie van Oss-grond, *met* toevoeging van ^{31}P.

An analysis of the changes in radioactivity in the filtrate of a suspension of Oss-soil, when ^{31}P *is added.*

$a_1 = 980$	$h_1 = 43$ uur (*hours half time of the reaction*)
$a_2 = 1900$	$h_2 = 2.4$ uur
$a_1 + a_2 = 2880$	$b_1 = 0.016$ uur^{-1}
$x_{eq} = 1150$	$b_2 = 0.294$ uur^{-1}
$x_{eq} + a_1 + a_2 = 4030$	
$R - (x_{eq} + a_1 + a_2) = 4045$	
$R = 8075$	

$$x - x_{eq} = 980\, e^{-0.016\, t} + 1900\, e^{-0.294\, t} + \ldots + a_n e^{-b_n t}.$$

Het vaststellen van de waarde der parameters

a-waarde

De a-waarden worden uit de rechten in de grafieken afgelezen als de x_1- of x_2-waarden op tijd $t = 0$.

b-waarde

Daar de waarnemingen op een ^{10}logarithme-schaal zijn uitgezet, is b niet direct uit de gradiënt af te lezen.

Stelt men de waarde van de gradiënt van de rechte in de grafiek op -B, dan is $b = 2{,}303$ B, indien de eenheid van tijd 1 uur is.

Halfwaardetijd (= h)

Het verloop van de waarde van elk der termen ae^{-bt} kan ook worden aangegeven met de halfwaardetijd, dat is de tijd, waarin de term tot de helft van zijn waarde op een bepaald tijdstip is teruggelopen.

Uit de grafiek kan worden afgelezen na hoeveel tijd bijvoorbeeld de waarde x_1 is gedaald van a_1 tot $\frac{1}{2}$ a_1.

Dit is de halfwaardetijd, aangeduid als h_1.

Samenvatting der resultaten

In tabel 4 zijn de resultaten van de grafische analyse van het activiteitsverloop voor alle proefobjecten vermeld.

TABEL 4. Resultaten van de analyse van het activiteitsverloop voor alle proefobjecten
Results of the analysis of the exponential removal of ^{32}P for all objects

Objecten *Objects*	x_{eq}	a_1	a_2	$R - (x_{eq} + a_1 + a_2)$	b_1	b_2	h_1	h_2
							uren *hours*	uren *hours*
Mantinge								
zonder/*without* ^{31}P	70	46	590	7369	0.023	0.51	30.–	1.2
met ^{31}P *added*	270	85	1200	5520	0.023	0.33	30.–	2.1
Oss								
zonder/*without* ^{31}P	19	96	500	7460	0.017	0.67	42.–	1.–
met ^{31}P *added*	1150	980	1900	4045	0.016	0.29	43.–	2.4
N.O.P.								
zonder/*without* ^{31}P	1225	1220	1500	4130	0.042	0.50	16.6	1.3
met ^{31}P *added*	5280	430	460	1905	0.042	0.38	16.5	2.–
Wageningen								
zonder/*without* ^{31}P	791	1210	1210	5264	0.044	0.37	15.7	1.9
met ^{31}P *added*	2685	1825	850	2715	0.044	0.59	15.8	1.1

DISCUSSIE

Toetsing van combinaties van verschillende parameter-waarden

Alvorens tot discussie van de resultaten over te gaan, dient te worden opgemerkt, dat de grafische analyse tot verschillende, binnen zekere grenzen variërende, waarden van elke der parameters x_{eq}, a_1, b_1, a_2 en b_2 kan leiden. Dit blijkt bij nadere beschouwing van de methode.

Aannemende, dat bij hogere waarden van t slechts één – de traagst verlopende – (fictieve) reactie in het spel is, tracht men een x_{eq}-waarde te vinden, waarbij de kromme:

$$\ln (x - x_{eq}) = \ln (a_1 e^{-b_1 t} + a_2 e^{-b_2 t} + \ldots + a_n e^{-b_n t})$$

een zo lang mogelijk (schijnbaar) recht gedeelte heeft, samenvallend met de verondersteldе rechte:

$$\ln x_1 = -b_1 t + \ln a_1$$

Daar in het gebied met hoge waarden van t de activiteit x nadert tot de evenwichtsactiviteit x_{eq}, moet hier rekening worden gehouden met proportioneel hoge fluctuaties van het verschil: $(x - x_{eq})$.

Als gevolg hiervan heeft men soms een bedenkelijke „vrijheid" bij het tekenen van deze rechte.

Als men een zo groot mogelijk deel van het waargenomen activiteitsverloop met twee termen wil beschrijven, zal men deze „vrijheid" zo gebruiken, dat ook de kromme $\ln (x - x_{eq} - x_1) = \ln (a_2 e^{-b_2 t} + \ldots + a_n e^{-b_n t})$ een zo lang mogelijk (schijnbaar) recht gedeelte heeft, samenvallend met de verondersteldе rechte:

$$\ln x_2 = -b_2 t + \ln a_2$$

Het is echter niet uitgesloten, dat er in het gebied, waar twee reacties worden verondersteld, in werkelijkheid meer reacties met onderling minder sterk verschillende reactiesnelheden in het spel zijn.

Gaat men uit van een aantal verschillende schattingswaarden x_{eq}, dan blijkt het activiteitsverloop voor elk der gevallen eveneens vrij goed te worden beschreven met andere daarbij aangepaste a- en b-waarden.

De verschillen tussen de waargenomen en de berekende activiteiten, uitgedrukt in procenten van de meetwaarden x, blijven zeer gering, ondanks vrij aanzienlijke verschillen in x_{eq}-waarden.

Tabel 5 vermeldt deze verschillen, aangeduid als „rest", zowel in absolute waarden als in procenten van de meetwaarden x, voor het object: Oss, mèt toevoeging van ^{31}P. Als x_{eq}-waarden werden aangenomen: 1050, 1150 en 1250. De a- en b-waarden, alsmede de h-waarden voor elk der combinaties zijn hier eveneens in opgenomen.

Grafiek 3 toont het verloop der rechten voor elk der combinaties I, II en III.

Voor het vaststellen van de variatiegrenzen van elk der parameter-waarden is het noodzakelijk na te gaan, tot welke variatiegrenzen van x_{eq} nog passende combinaties van overige parameterwaarden kunnen worden gevormd, die een beschrijving van het activiteitsverloop met twee termen mogelijk maken.

Voor de vaststelling van de waarden vermeld in tabel 4 werd getracht combinaties te vinden, waarmede, naar visuele maatstaf, een zo groot mogelijk deel van het activiteitsverloop met twee termen kon worden beschreven.

Onder het voorbehoud, dat blijkens de voorafgaande uiteenzetting, moet worden gemaakt in verband met het niet op één wijze bepaald zijn der parameter-waarden, volgt thans een discussie van de verkregen resultaten.

Uitkomsten van de proeven

Activiteitsverloop en evenwichtstoestand

Vergelijkt men de x_{eq}-waarden voor de objecten zonder toevoeging van ^{31}P, dan blijkt dat de verdeling van ^{32}P over de vloeibare en de vaste fase, bij de

TABEL 5. Vergelijking van de beschrijving van het activiteitsverloop met verschillende combinaties van parameterwaarden.

TABLE 5. *Description of the exponential removal of ^{32}P using several combinations of parameter values*

Object Oss mèt ^{31}P *Object Oss when ^{31}P has been added.*

Combinaties *Combinations*	x_{eq}	a_1	a_2	$R - (x_{eq} + a_1 + a_2)$	b_1	b_2	h_1	h_2
							uren *hours*	uren *hours*
I	1050	1040	1780	4205	0.013	0.26	55	2.7
II	1150	980	1900	4045	0.016	0.29	43	2.4
III	1250	980	1790	4055	0.022	0.33	31	2.1

Contacttijd *Time of contact*	x = activiteit *activity*	Rest = $(x - x_{eq} - x_1 - x_2)$ combinaties *combinations*			Rest in % van x combinaties *combinations*			
		I	II	III	I	II	III	
0	8075	4205	4045	4055	52.1	50.1	50.2	gebied met invloed
10 min.	4100	312	173	179	7.6	4.2	4.4	van zéér snelle re-
20 „	3880	163	25	51	4.2	0.7	1.3	acties. *the part where very rapid reactions occur*
45 min.	3555	+12	−65	−61	+0.3	−1.8	−1.7	gebied, waar de af-
90 „	3330	+58	−30	+34	+1.7	−0.9	+1.0	wijkingen als fluc-
4 uren/*hours*	2675	+12	+15	+42	+0.4	+0.6	+1.6	tuaties kunnen
6 „	2375	− 9	+ 5	+12	−0.4	+0.2	+0.5	worden opgevat
12 „	2020	0	− 2	− 15	0	−0.1	−0.7	*the part where de-*
25 „	1810	0	0	0	0	0	0	*viations may be*
51 „	1580	− 3	0	+17	−0.2	0	+1.1	*considered as*
91 „	1355	+ 2	0	− 7	+0.1	0	−0.5	*fluctuations*

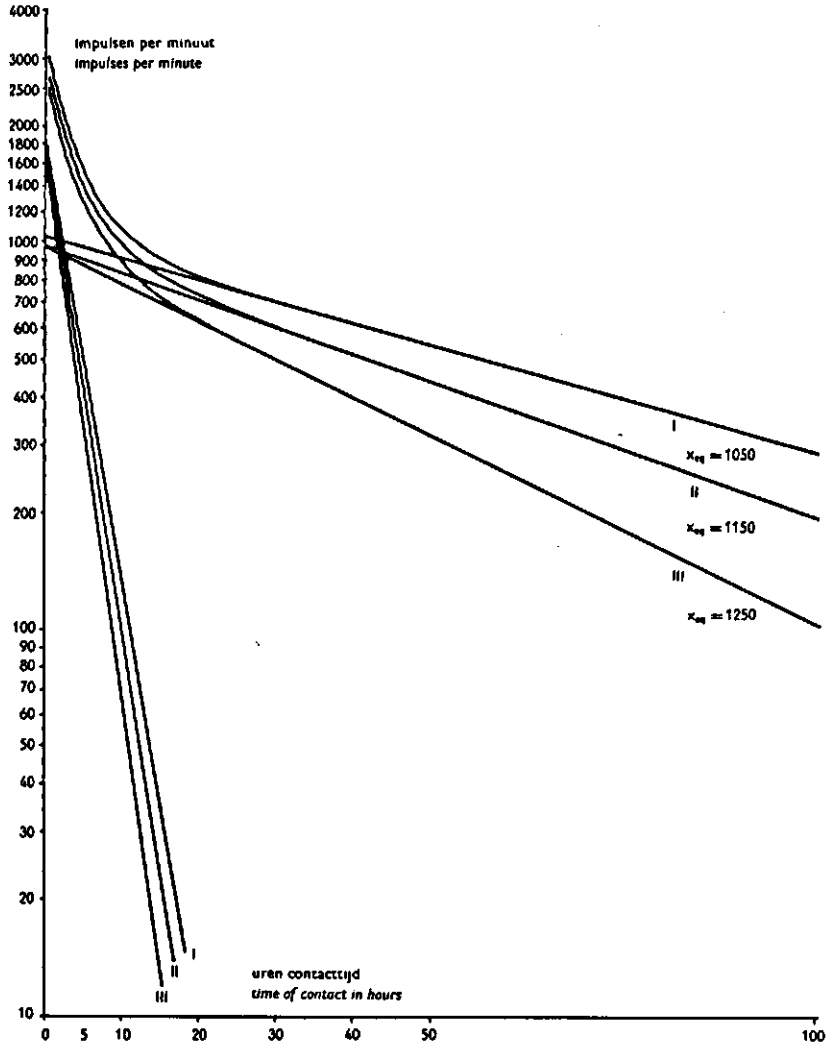
toestand van ^{32}P-evenwicht, voor de verschillende gronden sterk uiteenloopt (tabel 4).

Door toevoeging van gelijke hoeveelheden ^{31}P verandert de verdeling van ^{32}P bij deze gronden in zeer verschillende mate.

Dit wijst op grote verschillen zowel in de initiële graad van verzadiging met fosfaat als van het totale vermogen, van de bij de proef betrokken hoeveelheid grond, fosfaat te binden.

Het betreft hier gelijke hoeveelheden (5 g) grond van de fractie $< 50\,\mu$, die blijkens tabel 1 corresponderen met zeer verschillende hoeveelheden originele luchtdroge grond. De uitkomsten van de proef mogen derhalve niet zonder meer worden gebruikt voor een kwantitatieve vergelijking van de eigenschappen van de originele gronden. Dat alleen de fractie $< 50\,\mu$ werd gebruikt, vindt zijn oorzaak in de sterke ontmenging van vloeistof en (grovere) vaste delen, die bij het bemonsteren van de suspensies zou optreden, wanneer de originele grond was gebruikt.

Grotendeels buiten het waarnemingsgebied vallen de zeer snelle activiteitsdalingen, die in tabel 4 zijn aangegeven als $R - (x_{eq} + a_1 + a_2)$. Ook deze



GRAFIEK 3

Beschrijving van het radioactiviteitsverloop in het filtraat van de suspensie van Oss-grond, *met* toevoeging van ^{31}P, met verschillende combinaties van parameterwaarden (I, II en III in tabel 5).

A description of the change in radioactivity in the filtrate of a suspension of Oss-soil, when ^{31}P is added, while several combinations of parameter values are used (I, II and III in table 5).

waarden zijn zeer verschillend, in grote trekken – echter in tegengestelde zin – samenhangend met de x_{eq}-waarden.

De b_1- en h_1-waarden schijnen bij toevoeging van ^{31}P vrijwel niet te worden beïnvloed. Voor de Al-rijke Mantinge-grond en de Fe-rijke Oss-grond zijn de b_1-waarden aanmerkelijk lager dan voor de N.O.P.-grond met 10% $CaCO_3$ en de Wageningen-grond met een hoog gehalte aan fosfaat. Voor de h_1-waarden geldt uiteraard het tegengestelde.

De b_2-waarden zijn voor de objecten waar ^{31}P werd toegevoegd in de meeste gevallen lager dan voor die zonder ^{31}P, behalve voor de Wageningen-grond.

Het is mogelijk, dat bij dit laatste object een gedeelte van het gecombineerde verloop van twee termen ae^{-bt} werd geïnterpreteerd als dat van één term.

De b_1- en b_2-waarden verschillen onderling sterk voor elk der gronden. De orde van grootte blijkt uit de gemiddelde waarden, respectievelijk 0,032 en 0,455. De verhouding is als 1:14,5.

Bij de gronden Mantinge en Oss met lage fosfaatverzadigingsgraad nemen de a_1- en a_2-waarden toe bij toevoeging van ^{31}P. Bij de N.O.P.- en Wageningengrond nemen zij af, met uitzondering van de a_1-waarde bij Wageningen.

De verdeling van de componenten van de aanvangsradioactiviteit R

De totale activiteitsdaling $(R - x_{eq})$ kan worden verdeeld in de componenten $(a_1 + a_2)$ en $\{R - (x_{eq} + a_1 + a_2)\}$. Tezamen met x_{eq} vormen zij drie componenten met R als vaste som.

In tabel 6 zijn deze componenten uitgedrukt als fracties van R.

TABEL 6. De verdeling van de componenten van R.
Subdivision of the components of R.

Objecten / *Objects*	$\frac{x_{eq}}{R}$	$\frac{a_1+a_2}{R}$	$\frac{R-(x_{eq}+a_1+a_2)}{R}$
Mantinge			
zonder/*without* ^{31}P	0.009	0.079	0.912
met ^{31}P *added*	0.034	0.159	0.807
Oss			
zonder/*without* ^{31}P	0.002	0.074	0.924
met ^{31}P *added*	0.143	0.357	0.500
N.O.P.			
zonder/*without* ^{31}P	0.152	0.337	0.511
met ^{31}P *added*	0.654	0.110	0.236
Wageningen			
zonder/*without* ^{31}P	0.098	0.300	0.602
met ^{31}P *added*	0.333	0.331	0.336

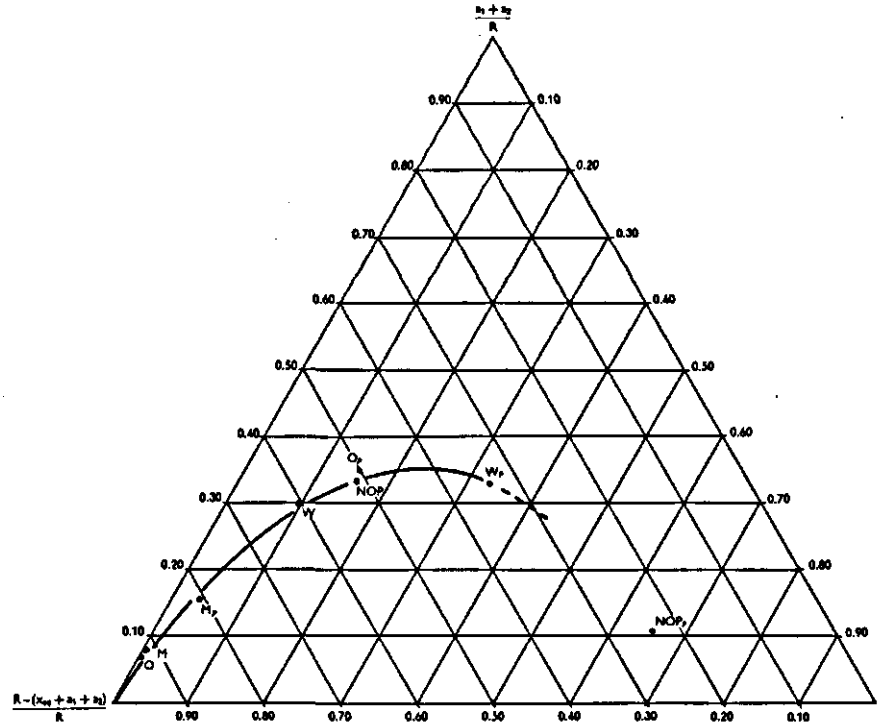
In een driehoeksdiagram (grafiek 4) zijn deze waarden voor alle proefobjecten samengevat.

Merkwaardig is, dat de punten een vloeiende curve vormen. Toevoeging van ^{31}P resulteert voor elk der gronden in een verschuiving van het werkpunt langs de lijn naar rechts in de grafiek, dus naar hogere $\frac{x_{eq}}{R}$-waarden. Daarbij neemt de component $\frac{R - (x_{eq} + a_1 + a_2)}{R}$ af, terwijl $\frac{a_1 + a_2}{R}$ door een maximum gaat, ongeveer bij een waarde 0,37.

Indien deze samenhang universele betekenis zou hebben, zou de waarde van elke der componenten $\frac{R - (x_{eq} + a_1 + a_2)}{R}$ en $\frac{a_1 + a_2}{R}$ bepaald zijn door die van $\frac{x_{eq}}{R}$.

Dit zou het karakteriseren van een grond met betrekking tot het gedrag van zijn fosfaatcomponenten in uitwisselingsreacties kunnen vereenvoudigen.

Het beperkte aantal waarnemingen maakt het te speculatief hierop verder in te gaan.



GRAFIEK 4
Componenten van R / *Components of R.*
M en M*p*: Mantinge-grond (*-soil*), mèt en zonder toevoeging van ^{31}P.
when ^{31}P is added and without addition of ^{31}P.

O: Oss-grond
N.O.P.: Noordoostpolder-grond
W: Wageningen-grond.

CONCLUSIES

De proeven tonen aan, dat bij de fosfaatuitwisseling in grondsuspensies een aantal gelijktijdig verlopende reacties in het spel zijn. Deze reacties verschillen onderling, zowel in reactiesnelheid als in de hoeveelheden fosfaat, die daarbij betrokken zijn.

Het isotopisch uitwisselbare bodemfosfaat kan dus niet worden opgevat als een homogene fractie van de fosfaatvoorraad van de grond.

Het verloop van de uitwisselingsreacties, waargenomen aan de daling van de ^{32}P-concentratie van de oplossing, kan worden beschreven als het gecombineerde verloop van een klein aantal enkelvoudige, onderling onafhankelijke, *fictieve* reacties. De waarden der parameters, die als resultaat van de grafische analyse werden verkregen, hebben dan ook betrekking op *fictieve* en niet op ware reacties.

Een deel van het verloop der ^{32}P-concentratie valt buiten het tijdsgebied waarin met de toegepaste methode waarnemingen kunnen worden gedaan.

Het overige deel is bijna geheel te beschrijven als het verloop van twee van deze reacties.

De wijze van verdeling van het fosfaat over vloeibare en vaste fase komt tot uitdrukking in de waarde der verhouding $\frac{x_{eq}}{R - x_{eq}}$.

Toevoeging van ^{31}P in oplosbare vorm doet de waarde van genoemde verdelingsverhouding van het fosfaat toenemen. De grootte van de toename hangt onder meer af van de initiële fosfaatverzadigingsgraad, de hoeveelheid toegevoegd fosfaat en het potentieel vermogen van de hoeveelheid grond in de proef om fosfaat te binden.

HOOFDSTUK II

DE ISOTOPISCH UITWISSELBARE FRACTIE VAN HET BODEMFOSFAAT

INLEIDING

Met behulp van radioactieve isotopen is het mogelijk in bepaalde systemen chemisch identieke stoffen naar herkomst te onderscheiden, bijvoorbeeld naar een oorspronkelijk in het systeem aanwezige component enerzijds en naar een in bekende hoeveelheid toegevoegde – radioactieve – component anderzijds.

Van deze mogelijkheid wordt onder meer gebruik gemaakt bij onderzoek in meerfasige systemen, ingeval het om bepaalde redenen slechts zin heeft in één der fasecomponenten waarnemingen te doen.

Door toepassing van het zogenaamde isotopenverdunningsprincipe kan dan de totale hoeveelheid van de oorspronkelijk in het systeem aanwezige component worden berekend, mits de metingen worden gedaan in de toestand van isotopisch evenwicht.

De aanduiding isotopenverdunning heeft strikt beschouwd alleen betrekking op die gevallen, waar isotopisch evenwicht tot stand komt zonder dat daarbij uitwisseling van isotopen in verbindingen plaats vindt.

Is dit wèl het geval, dan spreekt men van isotopenuitwisseling. De toestand van isotopisch evenwicht is hier bereikt, wanneer de verhouding van de betreffende radioactieve en niet-radioactieve isotoop (de specifieke activiteit) in alle in het systeem voorkomende vormen eenzelfde waarde heeft.

Het is uiteraard in vele gevallen moeilijk, zo niet onmogelijk, dit te controleren.

De uitkomst van bovenbedoelde berekening heeft alleen dan reële betekenis, wanneer isotopisch evenwicht voor alle verbindingen in het systeem is bereikt of wanneer dit voor bepaalde fracties ervan het geval is zonder dat de radioactieve isotoop met bestanddelen van andere fracties heeft gereageerd.

Voor materiaal met een zo uiterst complexe samenstelling als grond blijft het steeds onzeker of dit evenwicht in het experiment wel is bereikt.

Van de uitkomst van de berekening staat daarom ook niet met zekerheid vast of deze betrekking heeft op een reële hoeveelheid van de betreffende stof in de grond of dat men slechts te maken heeft met een fictieve waarde.

Door vergelijking van de uitkomsten van experimenten met dezelfde grond, waarbij de omstandigheden op een bepaalde wijze zijn gevarieerd, kan evenwel nadere informatie omtrent de betekenis van de berekende waarden worden verkregen.

LARSEN (1952) gebruikte ^{32}P bij proeven ter bestudering van de fosfaatopname door planten. Hij berekende door toepassing van het isotopenverdunningsprincipe uit de specifieke activiteit van het door de planten opgenomen fosfaat de hoeveelheid bodemfosfaat, die met het in oplossing aan de grond toegediende en daarmede gemengde fosfaat tot evenwicht zou zijn gekomen.

De interpretatie van deze, later als L-waarde aangeduide grootheid, is vaak het onderwerp van discussie geweest.

FRIED en DEAN (1952) voerden soortgelijke proeven uit, doch interpreteerden dezelfde grootheid op een andere manier, namelijk als: een maat voor de hoe-

veelheid beschikbaar bodemfosfaat, uitgedrukt als het aequivalent in meststoffosfaat voor de gegeven omstandigheden. Zij noemden dit de A-waarde.

Deze interpretatie houdt de veronderstelling in, dat bodemfosfaat en meststoffosfaat gedurende de opnameperiode een verschillende aard behouden en dat isotopische verdunning in hoofdzaak eerst in de plant zou plaatsvinden.

SCOTT RUSSELL (1954) en NYE en FOSTER (1958) bestreden de juistheid van deze veronderstelling. In cultuurproeven met verschillende hoeveelheden fosfaat, in opgeloste toestand met een bepaalde grond gemengd en met verschillende soorten proefplanten, bleek de L- of A-waarde vrijwel constant te zijn, ondanks grote verschillen in de hoeveelheid fosfaat, die door de planten uit de voorraad in de grond werd opgenomen.

Laatstgenoemde onderzoekers achtten dit verschijnsel het bewijs dat in de „*pool*" waaruit de planten fosfaat betrekken, bestanddelen van het bodemfosfaat en van het meststoffosfaat tot evenwicht zijn gekomen.

Al het fosfaat in deze *pool* moet dan door eenzelfde specifieke radioactiviteit zijn gekenmerkt.

Dit sluit de mogelijkheid niet uit, dat een deel van het meststoffosfaat buiten de *pool* met andere fracties van het bodemfosfaat reageert en als gevolg van zeer lage reactiesnelheden nog niet tot evenwicht ermee is gekomen.

De constante L-waarde zou dan toch nog een fictieve grootheid kunnen zijn, die in dit geval een grotere hoeveelheid fosfaat aangeeft dan zich in de *pool* bevindt, waar de planten fosfaat aan onttrekken.

Daar de L-waarde vrijwel niet beïnvloed schijnt te worden door plantephysiologische factoren (proeven met verschillende plantensoorten) moet aan grond als zodanig, in laboratoriumproeven, dezelfde waarde kunnen worden bepaald, mits de reactieomstandigheden op essentiële punten overeenstemmen met die in grond onder natuurlijke omstandigheden.

Uit proeven met grondsuspensies kan volgens hetzelfde principe als bij de berekening van de L-waarde werd toegepast de zogenaamde E-waarde worden berekend. De waarnemingen worden dan gedaan in de filtraten.

Bij de interpretatie van de E-waarde doen zich uiteraard vrijwel dezelfde problemen voor als bij die van de L-waarde.

Dit hoofdstuk handelt over de aard van deze problemen en over enkele mogelijkheden om nadere aanwijzingen te krijgen over de ware betekenis van deze waarden.

THEORETISCH GEDEELTE

De wijze van berekening van de L- en de E-waarde

Wanneer in een systeem volledig evenwicht is bereikt voor de isotopen ^{31}P en ^{32}P, heeft de isotopenverhouding in elke fosfaatfractie ervan eenzelfde waarde. Voor deze toestand geldt dus de betrekking:

$$\frac{R}{M} = \frac{r}{m} \text{ (= specifieke activiteit van het fosfaat)}$$

Hierin zijn: M = de totale hoeveelheid reagerend ^{31}P in het systeem
R = de radioactiviteit van de totale hoeveelheid ^{32}P
m = de hoeveelheid ^{31}P in een bepaalde fosfaatfractie
r = de radioactiviteit van dezelfde fractie.

Uit deze betrekking volgt:

$$M = \frac{R}{r} . m$$

Is geen evenwicht bereikt, dan is de specifieke activiteit van de fracties in het algemeen verschillend.

Dan is $$\frac{R}{M} \neq \frac{r}{m}$$

en dus ook: $$M \neq \frac{R}{r} . m$$

Indien niet vaststaat of isotopisch evenwicht is bereikt voor alle fosfaatfracties of voor een bepaald deel ervan, is het derhalve niet zeker of de waarde van de term $\frac{R}{r}$ m betrekking heeft op een reële hoeveelheid fosfaat.

Deze omstandigheid doet zich voor wanneer men tracht, met behulp van ^{32}P, de hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar fosfaat in grond te bepalen.

In cultuurproeven, waarbij 100 g grond zo goed mogelijk is gemengd met carrier-free ^{32}P (radioactiviteit = R) in opgeloste toestand, bepaalt men in het plantemateriaal de radioactiviteit (= r) en de opgenomen hoeveelheid (= p) fosfaat.

Men berekent dan: $$L = \frac{R}{r} p \qquad (12)$$

In een proef waar een hoeveelheid F mg P_2O_5 gemerkt fosfaat met een radioactiviteit R in opgeloste toestand gemengd is met g gram grond en de planten in totaal een hoeveelheid P mg P_2O_5 bevatten, waarvan een hoeveelheid D mg P_2O_5 afkomstig is van het kiemzaad, berekent men de L-waarde (per 100 g grond) met de vergelijking:

$$L = \frac{\frac{R}{r}(P - D) - F}{\frac{g}{100}} \text{ mg } P_2O_5 \text{ per 100 g grond} \qquad (13)$$

(LARSEN 1952, SCOTT RUSSELL en medewerkers 1955)

Ook grondsuspensies lenen zich – met hetzelfde voorbehoud – voor de bepaling van isotopisch uitwisselbaar fosfaat.

In een suspensie van bijvoorbeeld 100 g grond wordt een hoeveelheid ^{32}P met radioactiviteit R in opgeloste vorm opgenomen.

Na een zekere reactietijd bepaalt men in het filtraat de radioactiviteit r en de hoeveelheid fosfaat p.

Gebruikt men carrier-free ^{32}P, dan is:

$$E = \frac{R}{r} p \qquad (14)$$

Is een hoeveelheid F mg P_2O_5 gemerkt fosfaat met een radioactiviteit R

in de suspensie opgenomen en bevat deze laatste g gram grond, dan berekent men de E-waarde (per 100 g grond) met de vergelijking:

$$E = \frac{\frac{R}{r}p - F}{\frac{g}{100}} \text{ mg } P_2O_5 \text{ per 100 g grond} \qquad (15)$$

De eerder genoemde onzekerheid omtrent de betekenis van deze uitkomsten vermindert uiteraard hun waarde als maat voor het gehalte van de grond aan isotopisch uitwisselbaar fosfaat.

Daar de problemen, die zich hierbij voordoen, voor de L- en de E-waarde in wezen dezelfde zijn, zal hierop slechts voor één ervan, namelijk de L-waarde, nader worden ingegaan.

De distributie van ^{32}P over verschillende componenten van het bodemfosfaat

Uit de in hoofdstuk I beschreven proeven blijkt, dat ^{32}P met verschillende reactiesnelheden reageert met de verschillende componenten van het bodemfosfaat.

Naarmate de reactiesnelheid hoger is en de betreffende component minder fosfaat vertegenwoordigt, leidt de uitwisseling in korter tijd tot een toestand, waarbij de specifieke activiteiten van de fosfaatcomponent en van het fosfaat in de oplossing practisch niet meer van elkaar verschillen.

Met verloop van tijd zal zo een steeds groter deel van het reagerende bodemfosfaat eenzelfde specifieke activiteit krijgen als het fosfaat in de oplossing.

Als gevolg hiervan wordt het ^{32}P in de oplossing in toenemende mate gebufferd en krijgt de specifieke activiteit van het fosfaat hierin een steeds grotere stabiliteit.

In de fosfaatcomponenten met relatief lage reactiesnelheden blijft de specifieke activiteit het langst verschillen van die van het fosfaat in de oplossing. De invloed van deze trage reacties op de specifieke activiteit van het fosfaat in de oplossing wordt door de toenemende buffering van ^{32}P steeds geringer.

Na een zekere tijd – in grondsuspensies na ongeveer vier dagen – heeft het fosfaat in de oplossing een vrij constante specifieke activiteit. Men kan dan spreken van een toestand van schijnevenwicht.

In deze toestand zijn te onderscheiden:

1 een fosfaatcomponent met een specifieke activiteit = V, gelijk aan die van het fosfaat in de oplossing.
2 fosfaatcomponenten met daarvan afwijkende, in het algemeen lagere, specifieke activiteiten.

Wanneer het fosfaat in de oplossing en eerstgenoemde fosfaatcomponent samen een hoeveelheid A fosfaat vertegenwoordigen en zich hierin een hoeveelheid ^{32}P met radioactiviteit R_A bevindt, is:

$$V = \frac{R_A}{A} \qquad (16)$$

De invloed van de ^{32}P-distributie op de L- en de E-waarde wanneer het isotopisch evenwicht niet volledig is bereikt

Neemt men voor de berekening van de L-waarde in cultuurproeven ten on-

rechte aan, dat er isotopisch evenwicht is bereikt, dan is, indien 100 g grond in de proef is betrokken, in werkelijkheid volgens (12) en (16):

$$L = \frac{R}{r} p = \frac{R}{V} = \frac{R}{R_A} A \qquad (17)$$

Deze betrekking geldt wanneer uitsluitend fosfaat wordt opgenomen uit de fosfaatpool A met een specifieke activiteit V. Dan is $\frac{r}{p} = V$.

Daar R_A niet bekend is, is de betrekking tussen L en A niet te bepalen.

L heeft dan niet betrekking op een reële hoeveelheid van een bepaalde fosfaatfractie van de grond.

Naarmate $\frac{R}{R_A}$ dichter nadert tot de waarde 1, is L een betere benaderende waarde voor A.

Wanneer, zoals in cultuurproeven, gedurende enkele maanden fosfaat wordt opgenomen uit de bodemoplossing, kan in die tijd het distributie-patroon van ^{32}P en daarmede in het algemeen ook de specifieke activiteit van het fosfaat in de oplossing veranderen.

Naarmate ^{32}P langere tijd voor de aanvang van de fosfaatopnameperiode met de grond werd gemengd, zal de verandering (daling) van de specifieke activiteit tijdens deze periode van minder betekenis zijn.

Men maakt dan maar een kleine fout door aan te nemen dat de specifieke activiteit V van het fosfaat in de bodemoplossing constant blijft en gelijk is aan $\frac{r}{p}$, de specifieke activiteit van het in totaal door de planten opgenomen fosfaat.

Voor de E-waarde geldt dezelfde betrekking (17) als voor de L-waarde.

$$E = \frac{R}{R_A} A \qquad (18)$$

Het gedrag van de L-waarde onder gevarieerde omstandigheden

Het is duidelijk dat een enkele bepaling van L of E geen informatie kan geven omtrent de vraag of $\frac{R}{R_A}$ in (17) of (18) al of niet belangrijk verschilt van de waarde 1 en dus evenmin of L of E reële hoeveelheden fosfaat vertegenwoordigen.

Om dit na te gaan is het nodig, dat bepalingen worden gedaan aan een aantal proefobjecten met zodanige variaties in de omstandigheden, dat daardoor $\frac{R}{R_A}$ verschillende waarden aanneemt.

NYE en FOSTER (1958) voerden proeven uit, waarbij verschillende soorten planten op eenzelfde grond werden geteeld.

Indien door de invloed van plantewortels op de reactieomstandigheden in de grond de uitwisselbaarheid van de verschillende fosfaatfracties zodanig zou veranderen, dat daarbij A en $\frac{R}{R_A}$ voor de verschillende soorten planten verschillende waarden zouden hebben, zouden in het algemeen ook de L-waarden verschillend moeten zijn.

Hoewel de verschillende soorten planten ongelijke hoeveelheden fosfaat uit

de grond hadden opgenomen, bleken de L-waarden toch niet significant te verschillen.

Dus moet de gemiddelde specifieke activiteit van het fosfaat in de bodemoplossing voor alle objecten ongeveer gelijk zijn geweest.

Voor twee gevallen (verschillende soorten planten) geldt dan de betrekking:

$$V = \frac{R_{A_1}}{A_1} = \frac{R_{A_2}}{A_2}$$

Deze betrekking laat theoretisch de mogelijkheid open, dat:

$$A_1 \neq A_2 \text{ en } R_{A_1} \neq R_{A_2}$$

Stelt men: $A_2 = A_1 + a$
$R_{A_2} = R_{A_1} + R_a$

dan is:

$$\frac{R_{A_1}}{A_1} = \frac{R_{A_1} + R_a}{A_1 + a}$$

waaruit volgt:

$$\frac{R_a}{a} = \frac{R_{A_1}}{A_1} = V$$

Een verandering van R_A en A gaat uiteraard gepaard met een even grote tegengestelde verandering van respectievelijk de radioactiviteit en de fosfaathoeveelheid van andere dan de met A aangeduide fosfaatfracties. Daar deze per definitie van A verschillen in specifieke activiteit is het onmogelijk, dat $\frac{R_a}{a}$ gelijk zou zijn aan V.

De constante L-waarde in de genoemde proeven van NYE en FOSTER (1958) wettigt daarom de conclusie, dat de plantewortels geen waarneembare invloed uitoefenen op de uitwisselbaarheid van die componenten van het bodemfosfaat, die in een vrij stabiele toestand van schijnevenwicht in specifieke activiteit nog verschillen met het fosfaat in de bodemoplossing.

Indien verschillende soorten planten verschillende hoeveelheden fosfaat uit eenzelfde grond opnemen, betekent dit dus alleen, dat meer of minder fosfaat uit de hier met A aangeduide fosfaatcomponent – de „fosfaat-pool" – wordt opgenomen.

Deze – op zichzelf waardevolle – conclusie houdt echter tevens in, dat met dit soort proeven niet kan worden nagegaan of de L-waarde al of niet een reële hoeveelheid fosfaat aangeeft.

Zoals eerder werd opgemerkt, dient voor dit doel de verhouding $\frac{R}{R_A}$ te worden gevarieerd.

Dit zou bijvoorbeeld mogelijk zijn door variaties aan te brengen in de tijd van contact van ^{32}P met de grond, voorafgaande aan het tijdstip van de aanvang der eigenlijke cultuurproef.

De bepaling van L-waarden heeft echter alleen zin, wanneer daarbij grond wordt gebruikt, waarin met betrekking tot de ^{32}P-distributie een toestand van schijnevenwicht is ontstaan, welke zo stabiel is, dat daarin tijdens de fosfaatopname-periode geen verandering van betekenis optreedt.

Bij een experiment met haver, waarbij de L-waarden werden vergeleken,

indien ^{32}P 2 dagen of 32 dagen voor het zaaien met de grond werd gemengd, waren geen belangrijke verschillen aanwezig.

De verschillen in contacttijd moeten dus zeer groot zijn – wellicht enkele malen de duur van de opnameperiode – om een meetbaar effect te kunnen verwachten.

Een bezwaarlijke consequentie, die speciale voorzieningen zou vergen bij de aanleg van de proef is, dat de radioactiviteit bij het mengen van ^{32}P met de grond voor de objecten met langere contacttijden buitengewoon hoog zou moeten zijn (bijvoorbeeld ruim 1000 maal een normale ^{32}P-dosis van ongeveer 50 μC voor een aan de proef voorafgaande contacttijd van 5 à 6 maanden).

Het patroon van de ^{32}P-distributie kan waarschijnlijk ook op een andere eenvoudiger uit te voeren manier worden beïnvloed, namelijk door aan de grond fosfaat toe te dienen.

Zoals onder meer uit de proeven beschreven in hoofdstuk I blijkt, stelt zich in een grondsuspensie na toediening van fosfaat een andere evenwichtstoestand in, dan met carrier-free ^{32}P.

De evenwichts-radioactiviteit van de oplossing is voor een bepaalde grond altijd hoger wanneer fosfaat is toegevoegd, zodat de radioactiviteit in de vaste fase dan eenzelfde waarde lager moet zijn.

Indien toediening van fosfaat (hoeveelheid = F) een in gelijke zin gericht effect zou hebben in het overgangsgebied van de A-fractie naar andere componenten van het bodemfosfaat, zou $R_{A_F} > R_{A_O}$ (R_A in voorafgaande vergelijkingen is hier vervangen door R_{A_O} voor carrierfree ^{32}P en door R_{A_F} voor het geval een hoeveelheid F fosfaat is toegediend).

Blijft A daarbij onveranderd, dan is:

$$L_F = A \frac{R}{R_{A_F}} \tag{19}$$

en indien $\frac{R}{R_{A_F}} < \frac{R}{R_{A_O}}$ is:

$$L_F < L_O$$

Uit (17) en (19) volgt de betrekking:

$$\frac{L_F}{L_O} = \frac{R_{A_O}}{R_{A_F}} \tag{20}$$

Met opklimmende fosfaatbemestingen zou R_{A_F} toenemen en naderen tot de limietwaarde R, terwijl L_F dan zou naderen tot een zekere minimumwaarde, waarbij volgens (19) L_F *minimum* = A, dat is de reële hoeveelheid fosfaat, die met ^{32}P tot isotopisch evenwicht is gekomen.

Indien toediening van fosfaat geen ander effect dan een verandering van de ^{32}P-distributie zou teweegbrengen, zou op deze wijze het probleem van de betekenis van de L-waarde opgelost kunnen worden.

Doch behalve het genoemde effect kan door toediening van fosfaat tevens de uitwisselbaarheid van verschillende componenten van het bodemfosfaat veranderen, waardoor na eenzelfde reactietijd een wezenlijk andere – waarschijn-

lijk grotere – hoeveelheid fosfaat tot de A-fractie zou behoren, dan in niet met fosfaat bemeste grond.

In dit geval is:

$$\frac{L_F}{L_O} = \frac{A_F}{A_O} \cdot \frac{R_{A_O}}{R_{A_F}} \tag{21}$$

De waarde van de verhouding $\frac{L_F}{L_O}$ is dan bepaald door de combinatie van een werkelijke verandering van de hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat van A_O tot A_F èn van de verandering van een met de fosfaathoeveelheid A op zich zelf geen verband houdende factor R_{A_O} tot R_{A_F}, betrekking hebbend op het ^{32}P-distributie-patroon. Bij opklimmende fosfaatbemesting kan de verhouding $\frac{L_F}{L_O}$ verschillende waarden aannemen, afhankelijk van de waarde van elk der termen $\frac{A_F}{A_O}$ en $\frac{R_{A_O}}{R_{A_F}}$.

Overweegt de daling van $\frac{R_{A_O}}{R_{A_F}}$, dan zal $L_F < L_O$ en omgekeerd, indien de stijging van $\frac{A_F}{A_O}$ overweegt, is $L_F > L_O$.

Indien de veranderingen in de A-fractie door toediening van fosfaat in gelijke zin zouden verlopen als die van de concentratie van het bodemfosfaat en die van de radioactiviteit in de vloeibare fase van grondsuspensies, zullen A_F en R_{A_F} steeds groter zijn dan respectievelijk A_O en R_{A_O}.

Bij opklimmende fosfaatbemesting zullen dan A_F en R_{A_F} beide toenemen.

Hieruit volgt, dat indien $\frac{L_F}{L_O} < 1$, dit veroorzaakt zou moeten zijn door het feit dat $\frac{R_{A_O}}{R_{A_F}} < 1$ en niet doordat $\frac{A_F}{A_O}$ kleiner zou zijn dan 1.

Om dezelfde reden kan worden aangenomen, dat indien $\frac{L_F}{L_O} > 1$, $\frac{A_F}{A_O} > 1$, of met andere woorden, dat de hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat wezenlijk is toegenomen bij het reageren van de grond met het toegediende fosfaat.

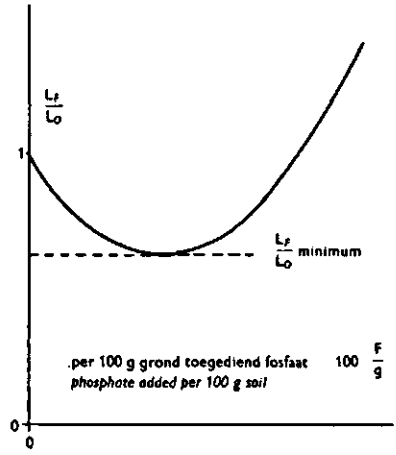
Deze toename moet dan zo groot geweest zijn, dat de invloed van een eventuele daling van $\frac{R_{A_O}}{R_{A_F}}$ op de waarde $\frac{L_F}{L_O}$ door de stijging van $\frac{A_F}{A_O}$ meer dan gecompenseerd is.

Doet de omstandigheid zich voor, dat bij toevoeging van *geringe* hoeveelheden fosfaat vrijwel uitsluitend een *daling* van de waarde van $\frac{R_{A_O}}{R_{A_F}}$ zou optreden en eerst bij wat *grotere* hoeveelheden fosfaat een aanmerkelijke *stijging* van $\frac{A_F}{A_O}$, dan is het gedrag van $\frac{L_F}{L_O}$ als in grafiek 5 schematisch weer te geven.

De waarde $\frac{L_F}{L_O}$ gaat in dit geval door een minimum en kan bij verdere verhoging van de fosfaatbemestingsdosis tot waarden hoger dan 1 opklimmen.

Is bij $\frac{L_F}{L_O}$ *minimum* A nog slechts zeer weinig toegenomen, zodat hiervoor gesteld zou kunnen worden $A_F \approx A_O$, dan zou de waarde L_F *minimum* de beste benaderende waarde voor A_O zijn, daar dan de term $\frac{R_{A_O}}{R_{A_F}}$ het dichtst zou zijn genaderd tot de limietwaarde $\frac{R_{A_O}}{R}$ en derhalve R_{A_F} het dichtst tot R (vergelijking 19).

Daar in de verandering van de verhouding $\frac{L_F}{L_O}$ het *gecombineerde* effect van de veranderingen van A en R_A tot uitdrukking komt, blijft het niettemin onzeker of L_F-*minimum* wel als een goede benaderende waarde voor A_O mag worden opgevat.



GRAFIEK 5

Schematische voorstelling van het verband tussen $\frac{L_F}{L_O}$ en de per 100 g grond toegediende hoeveelheid fosfaat $\frac{100}{g}$ F.

Schematic picture of the relation between $\frac{L_F}{L_O}$ and the quantity of phosphate applied per 100 g soil, $\frac{100}{g}$ F.

L_F and L_O are L-values when an amount of respectively F and 0 phosphate has been added.

Indien er bij de keuze van de meststof voor wordt gezorgd, dat deze de reactieomstandigheden in de grond – onder meer de pH – vrijwel niet verandert en A dus niet als gevolg hiervan toeneemt, is het echter niet waarschijnlijk, dat toediening van een geringe hoeveelheid fosfaat een aanmerkelijke invloed op A zou hebben.

In de praktijk zal men daarom geen grote fout maken door aan te nemen, dat L_F-*minimum* toch wel een bruikbaie maat is voor A_O en indien uit proefnemingen zou blijken dat L_F-*minimum* in het algemeen weinig verschilt van L_O is dan ook te stellen $L_O \approx A_O$. Men dient er echter rekening mee te houden, dat zich bijzondere omstandigheden kunnen voordoen, waarvoor deze aanname niet gerechtvaardigd is. Het verschil tussen L_O en L_F-*minimum* is dan een grove maat voor de fout, die bij de veronderstelling $L_O = A_O$ gemaakt wordt.

FRIED en DEAN (1952), LARSEN (1952) en GUNNARSSON en FREDERIKSSON (1952) vermelden als uitkomsten van proeven, waarbij fosfaat in opgeloste toestand of als in water oplosbare verbinding met de grond werd gemengd, dat de L-waarden binnen ruime variatiegrenzen van de hoeveelheid fosfaat niet significant verschillen.

Uitgedrukt in de hier gebruikte symbolen zou dus: $\frac{L_F}{L_O}$ voor alle waarden van F in de proeven ongeveer 1 zijn.

Hieruit zou men kunnen concluderen, dat de aanname $L_O \approx A_O$ in het algemeen wel gerechtvaardigd is.

SCOTT RUSSELL (1954) wees echter op een variabiliteit van de L-waarde in genoemde proeven van FRIED en DEAN.

In verband met de hieraan voorafgaande uiteenzetting is het van belang op te merken, dat de L-waarde hier bij lage waarden F de tendens vertoont door een minimum te gaan (grafiek SCOTT RUSSELL 1954). Het verschil tussen L_O en L_F minimum is gering.

Daar de betrouwbaarheid van de uitkomsten L bij lage waarden F aanzienlijk hoger kan zijn dan bij hoge (zie: berekening van het gewicht G van L, appendix III, vergelijking 43) en uit de betreffende publicatie niet blijkt, dat hiermede rekening is gehouden, is het mogelijk, dat voor dit deel van het variatiegebied van F de verschillen tussen de L-waarden toch wel significant zijn.

Hoe het gedrag van de L-waarde tussen bepaalde variatie-grenzen van F is, hangt uiteraard zowel van eigenschappen van de grond als van die van de fosfaatmeststof af.

SCOTT RUSSELL (1954) onderscheidt een drietal typen van grond – fosfaatmeststof – systemen, waarvoor het gedrag van de L-waarde afhankelijk is gesteld van de relatieve beschikbaarheid van het fosfaat in de grond en in de meststof en van fosfaatfixerende eigenschappen van de grond.

Heeft de grond een hoog gehalte aan calciumfosfaat en is de pH niet te laag, dan kan worden verwacht, dat de grond een aanmerkelijke fosfaatfractie bevat van ongeveer gelijke beschikbaarheid als die van mono- of dicalciumfosfaat.

Bemest men een dergelijke grond met opgelost monocalciumfosfaat, dan zal binnen een ruim variatiegebied van de bemestingsdosis de L-waarde vrij constant zijn.

Wordt „onoplosbaar" fosfaat als meststof gebruikt, bijvoorbeeld tricalciumfosfaat, dan zal een belangrijk deel van het bodemfosfaat beter beschikbaar zijn voor de planten dan het meststoffosfaat. Naarmate meer fosfaat wordt toegediend zal de L-waarde dan hoger zijn.

Heeft de grond sterk fosfaatfixerende eigenschappen en wordt de fosfaatmeststof in opgeloste toestand toegediend, dan zal wellicht een deel ervan overgaan tot vormen met een geringere beschikbaarheid dan die van bepaalde fosfaatfracties in de niet met fosfaat bemeste grond. Er kan dan isotopische uitwisseling plaatsvinden tussen de meststof en de minder goed beschikbare fracties van het bodemfosfaat. (Toename van A ten koste van overige fracties van het bodemfosfaat.) L stijgt dan met opklimmende fosfaatbemesting.

Volgens de voorafgaande beschouwingen blijkt het echter mogelijk te zijn dat de L-waarde bij opklimmende fosfaatbemesting eerst door een minimum gaat. Immers zal door een sterk fosfaatfixerende grond van een zeer geringe hoeveel-

heid meststoffosfaat een belangrijk groter percentage in vormen met een geringere beschikbaarheid worden vastgelegd dan van een wat grotere hoeveelheid toegediend fosfaat.

Zo zal dus van carrier-free ^{32}P ($F \approx 0$) proportioneel meer worden gefixeerd dan van een grotere hoeveelheid fosfaat.

De eerder genoemde waarde R_{A_F} zal dus groter zijn dan de waarde R_{A_O}.

Juist bij deze fixerende gronden zal dan door een betrekkelijk geringe hoeveelheid meststoffosfaat slechts zeer weinig bodemfosfaat uit andere dan de A_O-fracties worden uitgewisseld, waardoor dus gesteld kan worden $A_F \approx A_O$. Uit vergelijking (21) blijkt, dat L_F dan kleiner is dan L_O.

Bij een hogere fosfaathoeveelheid F' kan A door uitwisseling proportioneel meer zijn toegenomen dan R_A en zal $L_{F'}$ daardoor groter zijn dan L_O.

Bij de bespreking der uitgevoerde cultuurproeven, zal blijken, dat voor de sterk fosfaatfixerende Oss-grond de L-waarde inderdaad een minimum vertoont in het gebied van lage waarden voor de mengverhouding van fosfaat en grond (zie tabel 7 en grafiek 7).

Bij de beschouwingen over het gedrag van de L-waarde zijn de volgende van belang zijnde punten naar voren gekomen.

1. In het algemeen nemen de planten uitsluitend bestanddelen van die fractie van het bodemfosfaat op welke, indien de grond met een ^{32}P-oplossing is gemengd, bij een toestand van schijnevenwicht eenzelfde specifieke activiteit heeft als de bodemoplossing.

Dit bleek uit onderzoekingen van NYE en FOSTER (1958), waarbij door verschillende soorten planten onderling zeer verschillende hoeveelheden fosfaat aan eenzelfde grond werden onttrokken, terwijl toch de L-waarden voor de verschillende objecten niet significant verschilden.

Met dit soort proeven kan niet worden nagegaan of de L-waarde al of niet een reële hoeveelheid fosfaat aangeeft.

2. Proeven, opgezet met het doel nadere informatie te krijgen omtrent de betekenis van de L-waarde, dienen variaties te omvatten, waarvan het effect is, dat de ^{32}P-distributie over de verschillende fracties van het bodemfosfaat meer of minder verschilt met die, wanneer carrier-free ^{32}P is toegediend.

3. Bemest men de grond met gevarieerde hoeveelheden, in oplossing toegediend fosfaat, dan is het mogelijk dat de ^{32}P-distributie in samenhang met deze variaties verschilt, doch tevens dat de bodemfosfaatfracties zowel onderling als met bestanddelen van het toegevoegde fosfaat in verschillende mate fosfaat uitwisselen.

Voor een aantal in de literatuur beschreven gevallen (FRIED en DEAN 1952, LARSEN 1952, GUNNARSSON en FREDERIKSSON 1952) blijken de L-waarden ook dan nog, binnen ruime variatiegrenzen van de hoeveelheid, in opgeloste vorm toegediend fosfaat, niet significant te verschillen.

De L-waarden houden hier zeer waarschijnlijk nauw verband met een reële hoeveelheid bodemfosfaat, die zich door een relatief hoge gemiddelde uitwisselsnelheid vrij scherp onderscheidt van andere fosfaatfracties in de grond.

4. Bij nadere beschouwing blijkt, dat in het bijzonder bij sterk fosfaatfixerende gronden de L-waarde veranderlijk kan zijn en door een minimum kan gaan in het gebied, waar geringe hoeveelheden fosfaat zijn toegediend. Dit is een bijzonder geval.

5. In het algemeen zal men geen grote fout maken door de L-waarde op te vatten als indicatie van een reële hoeveelheid bodemfosfaat, die met ^{32}P tot isotopisch evenwicht is gekomen.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

A. Cultuurproeven ter bestudering van het gedrag van de L-waarde onder gevarieerde omstandigheden

Bij het opzetten van de cultuurproeven is er naar gestreefd de omstandigheden zo te variëren, dat L-waarden zouden kunnen worden berekend:

1. voor één bepaalde grond met een bepaalde fosfaattoestand, bij verschillend fosfaatopnamerendement van het bodemfosfaat. (Getracht werd dit te bereiken met grond/zand-mengsels met per pot gevarieerde hoeveelheden grond van eenzelfde fosfaattoestand.)
2. voor dezelfde grond als bij 1, doch bij gevarieerde fosfaattoestand. (Aan vaste hoeveelheden grond werden verschillende hoeveelheden fosfaat toegevoegd.)
3. voor een aantal verschillende gronden bij gevarieerde fosfaattoestand.

Cultuurproef met variaties zowel in de hoeveelheid van een grond per pot als in de fosfaattoestand – Experiment 2.

Materiaal

Grond: Oss (afkomstig uit weiland nabij Oss)
ijzerhumaatrijke, zware kleigrond
pH_{water} 5.2, pH_{KCl} 4.1
P-getal 1.15, P-Al-cijfer 2.5, P-citr 6.0, P-totaal 140
(alle fosfaatcijfers zijn uitgedrukt in mg P_2O_5 per 100 g grond).

Proefgewas: Haver (Marne), na uitdunning: 10 planten per pot.

Potten: Zogenaamde „Hudig"-potten: cylindrische glazen potten, diameter 11.5 cm, hoogte 24 cm, effectieve inhoud ongeveer 2.25 liter, geplaatst in houten kistjes ter afscherming van licht.

Objectvariaties

a. Potvulling	150	300	450	600 g grond	gemengd.
	2238	1976	1714	1452 g kwartszand	

b. Fosfaatbemesting

Monocalciumfosfaat, elke dosis gemerkt met 50 μC ^{32}P per pot, werd in hoeveelheden van 0–97.5–195– en 390 mg P_2O_5 per pot, in oplossing toegediend.

In de proef zijn alle combinaties van a en b vertegenwoordigd. De reeks met 600 g grond werd nog uitgebreid met bemestingen van 48.75 en 585 mg P_2O_5 per pot.

De proef werd in drie herhalingen uitgevoerd.

Groeiduur van het gewas:

Zaaidatum: 26 april, opkomst 30 april.
Oogstdatum: 28 juli.

Basisbemesting (per pot)

12.0 g NH_4NO_3	gemengd, als oplossing toegediend in een volume van 50 ml.
0.625 g KCl	
0.500 g $MgSO_4$,7 aq	
0.050 g $MnSO_4$,4 aq	
0.050 g $CuSO_4$,5 aq	

Waarnemingen

Van de geoogste planten werden bepaald:

1. het gewicht aan droge stof van korrels en stro afzonderlijk.
2. het fosfaatgehalte van monsters van korrels en stro.
3. de radioactiviteit van ^{32}P in monsters van korrels en stro.

Bij de radioactiviteitsmeting van plantemonsters werd steeds als referentiewaarde de activiteit gemeten van een bekende verdunning van de oplossing, waarmede de betreffende potgrond van ^{32}P – gemengd met fosfaat – was voorzien.

Afgeleide waarden

Uit de waarnemingen werden berekend:

1. het aantal mg P_2O_5 in korrels en stro (in totaal = P)
2. de radioactiviteit in korrels en stro (in totaal = r).
3. de waarde van de verhouding $\frac{R}{r}$ en van $\frac{r}{R}$.

   (R = radioactiviteit van het toegediende fosfaat).

De uitkomsten zijn opgenomen in appendix IV, tabel 25.

De correctie voor fosfaat afkomstig uit de kiemzaden

De L-waarde wordt berekend met de eerder aangegeven vergelijking:

$$L = \frac{\frac{R}{r}(P - D) - F}{\frac{g}{100}} \text{ mg } P_2O_5 \text{ per 100 g grond.}$$

Hierin zijn:

R = radioactiviteit van de toegevoegde hoeveelheid ^{32}P.
r = radioactiviteit van de hoeveelheid ^{32}P in de bovengrondse delen van de plant.
P = aantal mg P_2O_5 in de bovengrondse delen van de plant.
D = aantal mg P_2O_5 afkomstig uit de 10 kiemzaden, in de bovengrondse delen van de plant.
F = aantal mg P_2O_5, toegevoegd als bemesting.
g = aantal g grond per pot.

De grootheid D is niet bekend.

Haverkorrels uit de partij waar die, welke voor de proef werden gebruikt, van afkomstig waren, bevatten als gemiddelde van vier analyses per 10 korrels 2.36 ± 0.065 mg P_2O_5.

Bij lage fosfaatgehalten van de grond kan een deel van het kiemzaadfosfaat

naar de grond overgaan. Op de volgende wijze werd nagegaan welke hoeveelheid (D) van dit fosfaat zich nog in de geoogste planten bevond.

Een schatting van D en tevens van L krijgt men door grafische verwerking van de gegevens volgens een uit vergelijking (13) afgeleide betrekking:

$$(P - \frac{r}{R} F) = (\frac{r}{R} \cdot \frac{g}{100}) L + D \qquad (22)$$

Zet men tegen elkaar uit:

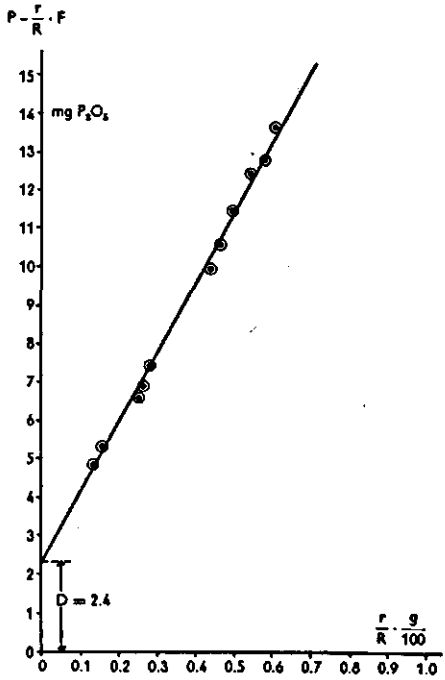
$$P - \frac{r}{R} F \; (= y) \text{ en } \frac{r}{R} \cdot \frac{g}{100} \; (= x),$$

dan moet voor foutloze waarden en indien L en D constant zouden zijn, de volgende rechte ontstaan:

$$y = L x + D$$

Hieruit kan L als gradiënt en D als intercept van de y-as worden afgelezen.

De waarnemingen voor de proefobjecten met de laagste fosfaatgehalten van de grond, dus die zonder fosfaatbemesting, werden aldus verwerkt in grafiek 6.



GRAFIEK 6
De schatting van D en L uit het verband tussen $(P - \frac{r}{R}F)$ en $\frac{r}{R} \cdot \frac{g}{100}$.

The estimation of D and L from the relation between $(P - \frac{r}{R}F)$ *and* $\frac{r}{R} \cdot \frac{g}{100}$.

D = the amount of phosphate in the plant, originating from the seed.

Hieruit is af te lezen:

D = 2.4 mg P_2O_5 per 10 haverkorrels en L = 18.2 mg P_2O_5 per 100 g grond.

De waarde voor D stemt goed overeen met de uitkomst van de analyse der haverkorrels, zodat het kiemzaadfosfaat hier blijkbaar volledig in de bovengrondse delen van de planten is gebleven.

Bij de verdere verwerking der gegevens werd voor D steeds de waarde 2.4 aangenomen.

L-waarden

Tabel 7 geeft een overzicht van de berekende L-waarden. De L-waarden zijn gerangschikt naar opklimmende mengverhouding van meststoffosfaat en grond, uitgedrukt in de waarde van de term $100 \frac{F}{g}$ (mg P_2O_5 meststoffosfaat per 100 g grond).

Van proefobjecten met eenzelfde waarde voor $\frac{F}{g}$ zijn groepen gevormd, met het doel na te gaan:

TABEL 7. L-waarden voor Oss-grond (gegevens ontleend aan tabel 25 appendix IV)
L-values of Oss soil (see table 25, appendix IV).

$100 \frac{F}{g}$	F	g	$10^4 \frac{[G]}{n}$	$\bar{L}$	$\bar{\bar{L}}$	$\bar{\bar{\sigma}}_{\bar{\bar{L}}}$
0	0	150	12.760	18.76		
0	0	300	18.765	17.29		
0	0	450	20.085	17.88	18.01	0.25
0	0	600	19.740	18.33		
	$10^4 \frac{[[G]]}{mn} =$		71.350			
8.13	48.75	600	12.015	15.51	15.51 [1]	0.62
16.25	97.5	600	6.415	15.50	15.50	0.85
21.67	97.5	450	4.406	16.06	16.06	1.02
32.50	97.5	300	2.254	19.55		
32.50	195	600	2.450	17.42	18.44	0.99
	$10^4 \frac{[[G]]}{mn} =$		4.704			
43.33	195.0	450	1.433	21.62	21.62	1.78
65.00	97.5	150	0.798	18.91		
65.00	195	300	0.837	16.78	17.54	1.36
65.00	390	600	0.833	16.99		
	$10^4 \frac{[[G]]}{mn} =$		2.468			
86.67	390	450	0.542	13.43	13.43	2.90
97.50	585	600	0.404	19.51	19.51	3.36
130.0	195	150	0.239	20.71		
130.0	390	300	0.255	14.16	17.33	3.04
	$10^4 \frac{[[G]]}{mn} =$		0.494			
260	390.0	150	0.065	25.23	25.23	8.39

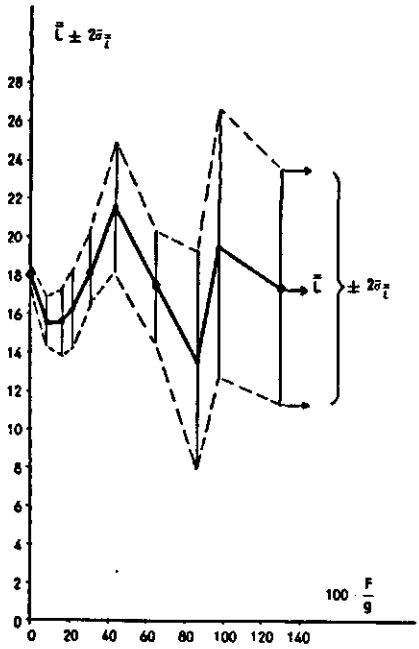
[1] Voor de „groepen" bestaande uit slechts één object is $\bar{\bar{L}} \equiv \bar{L}$.
In the case of one object per group is $\bar{\bar{L}} \equiv \bar{L}$.

a. of de $\bar{L}$-waarden binnen deze groepen al of niet significante systematische verschillen vertonen. ($\bar{L}$ = gemiddelde waarde L van drie herhalingen van één object).
b. of de groepsgemiddelden $\bar{\bar{L}}$ onderling al of niet significant verschillen.

De $\bar{L}$- en $\bar{\bar{L}}$-waarden in deze tabel zijn gewogen gemiddelden.

De gewichten G der L-waarden werden berekend met de in appendix III afgeleide vergelijking (43).

De wijze van berekening van $\bar{\sigma}_{\bar{L}}$ is later in dit hoofdstuk (pag. 54) aangegeven.



GRAFIEK 7
Variabiliteit en standaardafwijking van de $\bar{\bar{L}}$-waarden bij gevarieerde fosfaatbemesting per 100 g Oss-grond.
Variability and standard deviation of $\bar{\bar{L}}$-values when different amounts of phosphate are added, per 100 g soil.

In grafiek 7 zijn de $\bar{\bar{L}}$-waarden uitgezet tegen $100 \frac{F}{g}$. Hieruit blijkt, dat de $\bar{\bar{L}}$-waarden tussen $100 \frac{F}{g} = 0$ tot 32.5 eerst een vrij sterke daling vertonen en vervolgens weer stijgen.

Voor elk der $\bar{\bar{L}}$-waarden zijn de statistische fluctuatiegrenzen $\bar{\bar{L}} \pm 2\bar{\sigma}_{\bar{\bar{L}}}$ aangegeven. Volgens deze fluctuatiegrenzen zou de daling reëel zijn.

Bij hogere waarden voor $100 \frac{F}{g}$ is de betrouwbaarheid van de $\bar{\bar{L}}$-waarden zo gering, dat aan het verloop vrijwel geen betekenis meer kan worden toegekend.

Verschillen tussen de L-waarden voor objecten met eenzelfde waarde $100 \frac{F}{g}$

De gewichten G van de L-waarden voor objecten met eenzelfde waarde $100 \frac{F}{g}$ verschillen slechts weinig (zie tabel 7).

Men maakt dus geen grote fout, door aan te nemen, dat voor een dergelijke groep van objecten de gewichten onderling gelijk zijn.

Men kan dan σ'_L *toeval* berekenen volgens:

$$\sigma'_L \textit{ toeval} = \sqrt{\frac{[[u'u']]_{mn}}{m(n-1)}}$$

m = aantal objecten per groep,
n = aantal herhalingen per object.

De waarden u' zouden dan echter berekend moeten worden als de verschillen $u' = L - \bar{L}'$, waarin $\bar{L}'$ het *ongewogen* rekenkundig objectgemiddelde is van de L-uitkomsten van drie herhalingen.

Daar het gewogen gemiddelde $\bar{L}$ beter past in de verdere bewerking is het gewenst dit gemiddelde te handhaven en σ_L te berekenen met $[[Guu]]_{mn}$ – waarin $u = L - \bar{L}$ (*gewogen*) – en met het *gemiddelde* gewicht $\bar{G}_L$ van de uitkomsten L voor de herhalingen van een object.

$$\bar{G}_L = \frac{[[G]]_{mn}}{mn}$$

Dan is:

$$\sigma_L \textit{ toeval} = \sqrt{\frac{[[Guu]]_{mn}}{m(n-1)\bar{G}_L}}$$

Op overeenkomstige wijze berekent men σ_L *systematisch* met $[[G]\ u_O u_O]_{mn}$, waarin $u_O = \bar{L} - \bar{\bar{L}}$, en met $\bar{G}_L$.

$$\sigma_L \textit{ syst.} = \sqrt{\frac{[[G]\ u_O u_O]_{mn}}{(m-1)\ \bar{G}_L}}$$

De waarde van de verhouding $\frac{\sigma^2_L \textit{ syst.}}{\sigma^2_L \textit{ toev.}} = f\textit{ber.}$ geeft aanwijzing omtrent de werking van systematische factoren.

De referentie-waarde *ftheor.* voor de kansen op significante verschillen van 95 en 99% hangt af van de graden van vrijheid bij de berekening van respectievelijk σ_L*syst.* (g.v.v. = (m – 1)) en van σ_L*toev.* (g.v.v. = m(n – 1)). (FISHER, 1954 en f-tabel HALD, 1952).

Voor de vier groepen met waarden $100 \frac{F}{g}$ van 0, 32.5, 65.0 en 130.0, welke meer dan één object omvatten, werden de volgende uitkomsten verkregen.

In géén van de groepen zijn er significante systematische verschillen tussen de $\bar{L}$-waarden.

TABEL 8. Variantieanalyse van L-waarden.
The analysis of variance of the L-values.

$100\frac{F}{g}$	m	n	$10^4\,\bar{G}_L$	σ^2_L *toev.*	σ^2_L *syst.*	*fber.*
0	4	3	5.94	0.297	1.07	3.61
32.50	2	3	0.68	4.18	7.38	1.88
65.00	3	3	0.274	38.70	4.07	0.105
130.0	2	3	0.082	22.60	64.6	2.86

$100\frac{F}{g}$	*ftheor.*		*fber./ftheor.*		belangrijke verschillen *significant differences*
	95%	99%	95%	99%	
0	4.07	7.59	0.89	0.48	geen/*none*
32.50	7.71	21.20	0.24	0.09	geen/*none*
65.00	5.14	10.92	0.02	0.01	geen/*none*
130.0	7.71	21.20	0.37	0.13	geen/*none*

Verschillen tussen de gemiddelden $\bar{\bar{L}}$ van groepen van objecten met verschillende waarden $100\frac{F}{g}$

Hoewel de verschillen tussen de $\bar{L}$-waarden van de objecten met eenzelfde waarde voor $100\frac{F}{g}$ niet significant zijn, is σ^2_L *syst.* in de meeste gevallen toch wel duidelijk groter dan σ^2_L *toev.* (tabel 8).

Om meer zekerheid te hebben omtrent het aanwezig zijn van eventuele systematische verschillen tussen de groepsgemiddelden $\bar{\bar{L}}$ dient $\sigma_{\bar{\bar{L}}}$ ruim genomen te worden en daarom is voor de berekening ervan uitgegaan van σ^2_L *syst.* in plaats van van σ^2_L *toev.*

Voor het onderzoek naar eventuele systematische verschillen tussen de $\bar{\bar{L}}$-waarden werd de volgende bewerking uitgevoerd.

Voor de vier in het voorafgaande gedeelte behandelde groepen van objecten werd een gewogen gemiddelde $\bar{\sigma}_s$ berekend voor theoretische waarden L met gewicht G = 1. volgens:

$$\bar{\sigma}_s = \sqrt{\frac{[[[G]\,u_O u_O]]_{4mn}}{[m-1]_4}}$$

$$u_O = \bar{L} - \bar{\bar{L}}$$

Daar de verschillen u_O behalve door toeval ook door niet-significante systematische verschillen tussen de $\bar{L}$-waarden en de groepsgemiddelden $\bar{\bar{L}}$ zijn veroorzaakt is $\bar{\sigma}_s$ een ruim genomen waarde voor de standaardafwijking van theoretische waarden L met gewicht G = 1.

Voor elke waarde $\bar{\bar{L}}$ met gewicht $G_{\bar{\bar{L}}} = [[G]]_{mn}$ kan nu een schatting van de

fout $\bar{\sigma}_{\bar{L}}$ worden verkregen volgens de betrekking:

$$\bar{\sigma}^2_{\bar{\bar{L}}} = \frac{\bar{\sigma}^2_s}{\underset{m\,n}{[[G]]}}$$

Aangenomen werd, dat deze betrekking met $\bar{\sigma}^2_s$ ook geldt voor de $\bar{\sigma}^2_{\bar{\bar{L}}}$ waarden van de „groepen" die slechts één object omvatten, waarvoor $\bar{L} \equiv \bar{\bar{L}}$, met een gewicht $\underset{n}{[G]}$.

Uit de vier genoemde groepen van objecten werd berekend:

$$\bar{\sigma}_s = 0.0214$$

De $\bar{\sigma}_{\bar{\bar{L}}}$-waarden die in tabel 7 zijn vermeld, werden met deze waarde voor $\bar{\sigma}_s$ berekend.

De proportionele standaardafwijking van de variabelen R, r, P, F en g

Uit de vergelijking voor het gewicht G van de uitkomsten L (appendix III, vergelijking 42) blijkt, dat de proportionele standaardafwijking σ van de variabelen R, r, P, F en g gelijk is aan de absolute standaardafwijking van theoretische uitkomsten L met gewicht G = 1. In het voorafgaande werd hiervoor berekend $\bar{\sigma}_s = 0.0214$.

Dus is hier:

$$\sigma = 2.14\%$$

Zoals uit het voorafgaande blijkt is dit een ruim genomen waarde, daar hij berekend werd met de verschillen $u_O = \bar{L} - \bar{\bar{L}}$, die ook de invloed van systematische niet-significante verschillen binnen de groepen bevatten.

Gaat men uit van de verschillen $u = L - \bar{L}$, dan berekent men in het algemeen een lagere waarde $\bar{\sigma}_{t(oeval)}$ volgens:

$$\bar{\sigma}_t = \sqrt{\frac{\underset{k\,n}{[[G\ uu]]}}{k\,(n-1)}}$$

k = totaal aantal objecten in de proef.

Berekend werd:

$$\bar{\sigma}_t = 0.0181$$

De proportionele standaardafwijking van de variabelen R, r, P, F en g berekend met *toevallige* verschillen is dan:

$$\sigma = 1.81\%$$

Cultuurproeven met verschillende grondsoorten en gevarieerde fosfaattoestand – Experiment 3

Behalve de proeven met Oss-grond werden met hetzelfde doel doch van beperkter opzet cultuurproeven met een drietal andere gronden uitgevoerd.

Materiaal

Grondsoorten

1 Mantinge – zandgrond afkomstig uit een maagdelijke heideontginning in de provincie Drente, zeer arm aan fosfaat.

2 N.O.P. – kleigrond met 9.6% koolzure kalk en een matig fosfaatgehalte, afkomstig uit de Noordoostpolder.
3 Wageningen – humeuze cultuur-zandgrond afkomstig uit de Wageningse Eng, zeer rijk aan fosfaat.

TABEL 9. Uitkomsten van grondonderzoek
The results of soil analysis

Grondsoort *Soil type*	pH water	pH KCl	P-getal (*water*)	P-Al-cijfer (*acet. acid lactate*)	P-citr.	P-totaal (*strong acid*)
Mantinge	5.1	4.3	0.4	4.0	7.0	31.8
N.O.P.	7.6	7.2	0.5	13.9	22.3	112.3
Wageningen	5.7	4.8	8.0	52.7	71.2	282.–

Samenstelling van de potvullingen

Evenals bij de proeven met Oss-grond werd de grond gemengd met kwartszand. De samenstelling van de potvullingen was:

Grondsoort	Potvulling	
	grond	zand
Mantinge	600 g	1757 g
N.O.P.	600 g	1722 g
Wageningen	600 g	1899 g

Fosfaatbemesting

Monocalciumfosfaat werd toegediend als oplossing, naar 0 – 48.75 – 97.50 – 195 – 390 en 585 mg P_2O_5 per pot. De overige voorzieningen waren gelijk aan die in de proef met Oss-grond.

L-waarden

In tabel 10 zijn de $\bar{L}$-waarden van alle in de cultuurproeven betrokken gronden (ook van de Oss-grond) voor verschillende waarden van de mengverhouding van fosfaat en grond ($100 \frac{F}{g}$), samengevat.

Zie voor de waarnemingen: tabel 26, appendix IV.

De L-waarden van de gronden Oss, N.O.P. en Wageningen vertonen allen de tendens af te nemen, wanneer de waarde $100 \frac{F}{g}$ opklimt van 0 tot 8.13.

Uitgedrukt in termen van de hier nogmaals weergegeven vergelijking (21), is in dit gebied de verhouding $\frac{L_F}{L_O}$ dus lager dan 1.

$$\frac{L_F}{L_O} = \frac{A_F}{A_O} \frac{R_{A_O}}{R_{A_F}} \qquad (21)$$

De toevoeging van deze relatief geringe hoeveelheid fosfaat heeft vermoedelijk proportioneel een groter verandering teweeggebracht in het ^{32}P-distributie-

patroon dan in de hoeveelheid A van de bodemfosfaatfractie, die in de toestand van schijnevenwicht een gelijke specifieke activiteit heeft als het fosfaat in de bodemoplossing.

Dan is $R_{A_F} > R_{A_O}$ terwijl $A_F \approx A_O$.

De term $\frac{R_{A_O}}{R_{A_F}}$ is dan lager dan $\frac{A_F}{A_O}$ (≈ 1) waardoor $L_F < L_O$.

Bij wat hogere waarden van $100 \frac{F}{g}$ neemt de $\bar{L}$-waarde in de meeste gevallen toe, vermoedelijk omdat dan ook A_F groter gaat worden dan A_O en wel zo, dat

$$\frac{A_F}{A_O} > \frac{R_{A_O}}{R_{A_F}}.$$

TABEL 10. $\bar{L}$- en $\bar{\bar{L}}$-waarden van de proefgronden.
$\bar{L}$- and $\bar{\bar{L}}$-values of the soils used for the experiments.

	Mantinge	Oss	N.O.P.	Wageningen
$100 \frac{F}{g}$	$\bar{L}$	$\bar{L}$ of $\bar{\bar{L}}$ *)	$\bar{L}$	$\bar{L}$
0	1.70	18.01 *)	9.85	76.65
8.13	2.79	15.51	8.62	73.31
16.25	3.55	15.50	10.10	74.80
21.67	–	16.06	–	–
32.50	5.67	18.44 *)	7.15	81.86
43.33	–	21.62	–	–
65.0	1.78	17.54 *)	7.43	76.53
88.67	–	13.43	–	–
97,5	2.83	19.51	5.77	88.25
130.–	–	17.33 *)	–	–
260.–	–	25.23	–	–
	$\bar{\bar{L}}$ = 1.850	17.524	9.486	76.588

De betrouwbaarheid der L-waarden neemt echter sterk af met het toenemen van $100 \frac{F}{g}$, zodat de variabiliteit van de $\bar{L}$-waarde bij de ruimere mengverhoudingen van fosfaat en grond voor een groot deel aan het toeval moet worden toegeschreven.

Bij de Mantinge-grond neemt de $\bar{L}$-waarde proportioneel vrij sterk toe met het opklimmen van $100 \frac{F}{g}$ van 0 tot 32.50.

Vermoedelijk is bij deze uiterst fosfaatarme grond een deel van het kiemzaadfosfaat naar de grond overgegaan, waardoor D voor de objecten met lagere fosfaatvoorzieningsniveaus lager is dan 2.4, de waarde die voor alle proefobjecten werd aangenomen.

Een onjuiste waardering van de waarde D heeft op deze lage L-waarde vanzelfsprekend proportioneel een belangrijke invloed.

De proportionele standaardafwijking van de variabelen R, r, P, F en g

In de proeven met de gronden Mantinge, N.O.P. en Wageningen is elke mengverhouding fosfaat/grond ($100 \frac{F}{g}$) slechts door één object vertegenwoordigd. Voor deze proeven kunnen derhalve geen $\bar{\sigma}_g$- en dus ook geen $\bar{\sigma}_L$-waarden worden berekend.

Met de toevallige verschillen $u = L - \bar{L}$ kan $\bar{\sigma}_t$, de standaardafwijking van theoretische uitkomsten L met een gewicht G = 1, worden verkregen volgens:

$$\bar{\sigma}_t = \sqrt{\frac{[[Guu]]_{kn}}{k(n-1)}}$$

In tabel 11 zijn de resultaten van de bewerking opgenomen. Tevens is $\bar{\sigma}_t$ voor de proef met Oss-grond hier nogmaals vermeld.

TABEL 11. De standaardafwijking van theoretische uitkomsten L met een gewicht G = 1.
The standard deviation of theoretical L-values for G (weight) = 1.

Grondsoort *Soil type*	$\bar{\sigma}_t$
Mantinge	0.0285
Oss	0.0181
N.O.P.	0.0085
Wageningen	0.0179
$\bar{\bar{\sigma}}_t$ = (alle gronden) (*all soils*)	0.0191

Dit zijn tevens de waarden voor de proportionele standaardafwijking van de variabelen R, r, P, F en g berekend met toevallige verschillen. Gemiddeld over alle cultuurproeven bedraagt de standaardafwijking van deze variabelen 1.91%.

Uit de verschillen U_O tussen de waarden $\bar{L}$ en het algemeen gemiddelde $\bar{\bar{L}}$ van alle k proefobjecten van één grondsoort, kan nog een globale indruk worden verkregen van de invloed van systematische factoren op verschillen tussen de $\bar{L}$-waarden.

Met deze verschillen berekent men:

$$\bar{\sigma}_k = \sqrt{\frac{[[G]\, U_O U_O]_{kn}}{(k-1)}}$$

Is $\bar{\sigma}^2_k$ aanmerkelijk hoger dan $\bar{\sigma}^2_t$, dan zijn er systematische verschillen tussen de $\bar{L}$-waarden in het spel.

Tabel 12 geeft een overzicht van beide σ-waarden en de waarde van de verhouding der kwadraten ervan.

Er zijn dus wel systematische verschillen tussen de $\bar{L}$-waarden, doch er kan niet volgens de gebruikelijke bewerking FISHER (1954) worden nagegaan of zij significant zijn, daar de $\bar{L}$-waarden voor de verschillende objecten zeer verschillende gewichten G hebben.

TABEL 12. Variantieanalyse van L-waarden.
The analysis of variance of the L values.

Grondsoort *Soil type*	$\bar{\sigma}_t$	$\bar{\sigma}_k$	$\bar{\sigma}^2_k/\bar{\sigma}^2_t$
Mantinge	0.0285	0.0550	3.73
Oss	0.0181	0.0322	3.17
N.O.P.	0.0085	0.0350	16.95
Wageningen	0.0179	0.0334	3.48

Conclusies

1. Er moet rekening worden gehouden met de mogelijkheid, dat de hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat en de hoeveelheid fosfaat, die de L-waarde aangeeft, principieel kunnen verschillen.

Men krijgt een globale indruk van de grootte der verschillen, door de $\bar{L}$-waarde bij verschillende mengverhoudingen van meststoffosfaat en grond ($100 \frac{F}{g}$) te bepalen.

Voor de meeste gevallen, die in dit onderzoek zijn betrokken, zijn de verschillen – rekening houdend met de standaardafwijking – betrekkelijk gering, zodat het gewogen algemeen gemiddelde $\bar{\bar{L}}$ voor elk der gronden (tabel 10) als een aanvaardbare benaderende waarde voor de hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat per 100 g grond mag worden opgevat.

2. De $\bar{L}$-waarden behorende tot groepen van proefobjecten met *eenzelfde* fosfaat-grondmengverhouding, doch met verschillende hoeveelheden grond per pot, vertonen geen significante verschillen, hoewel door de planten sterk uiteenlopende hoeveelheden fosfaat werden opgenomen (zie hoofdstuk III).

3. Indien tussen de $\bar{\bar{L}}$-waarden van groepen van objecten met *verschillende* mengverhouding van fosfaat en grond wel significante verschillen kunnen worden aangetoond, moeten deze dus in de eerste plaats voortvloeien uit het in verschillende mate reageren van meststoffosfaat met bestanddelen van de grond.

Genoemde mengverhouding kan invloed hebben op het patroon van de ^{32}P-distributie over de verschillende fracties van het bodemfosfaat en tevens op de fosfaat-hoeveelheid van deze fracties.

4. In verband hiermede kan aan een L-waarde pas reële betekenis worden toegekend, wanneer de mengverhouding van fosfaat en grond op deze waarde van geringe invloed blijkt te zijn.

B. Proeven met grondsuspensies ter bepaling van het isotopisch uitwisselbare bodemfosfaat

De overeenkomst in de aard van de E- en de L-waarde

In het eerste gedeelte van dit hoofdstuk werd beschreven, hoe in cultuurproeven met ^{32}P een als L-waarde aangeduide grootheid is berekend. Indien in de experimenten isotopisch evenwicht is bereikt vertegenwoordigt L de hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat per 100 g grond.

Voor proefobjecten met éénzelfde mengverhouding van fosfaat en grond is

voor een bepaalde grond nagenoeg eenzelfde L-waarde berekend, ondanks het feit, dat de proefplanten uiteenlopende hoeveelheden fosfaat opnamen wanneer de proefpotten verschillende hoeveelheden grond bevatten.

Zeer waarschijnlijk karakteriseert de L-waarde dus een kwantitatieve chemische eigenschap van de grond, namelijk het gehalte aan die fractie van het bodemfosfaat, welke onder natuurlijke omstandigheden van de grond bij uitwisselingsreacties betrokken is.

Het chemisch karakter van de L-waarde geeft aanleiding te verwachten, dat dezelfde grootheid van de grond ook bepaald kan worden in proeven met grondsuspensies, wanneer het daarbij gelukt de toestand van de grond in cultuurproeven op essentiële punten voldoende dicht te benaderen.

Ter onderscheiding duidt men deze grootheid algemeen aan als de E-waarde (exchangeable phosphate), wanneer de bepaling ervan geschiedt in grondsuspensies.

Indien zou blijken, dat L- en E-waarden steeds identieke grootheden zijn, zou vanzelfsprekend de bepaling van de E-waarde, die veel minder tijd en arbeid vergt, de voorkeur verdienen.

Het doel van de hierna beschreven proeven is onder meer na te gaan of de L- en de E-waarden van de in de cultuurproeven gebruikte gronden al of niet met elkaar overeenstemmen.

Proefomstandigheden

Bij de uitvoering van de E-waardebepaling moet dus getracht worden de omstandigheden, waaronder de grond in een potcultuur verkeert, zo goed mogelijk na te bootsen.

Bij proeven met grondsuspensies moet men echter om practische redenen de verhouding vloeistof/grond doorgaans veel ruimer nemen dan onder natuurlijke omstandigheden normaal is.

Past men als vloeistof zuiver water toe, dan is het effect van de ruimere vloeistof/grond verhouding een procentueel aanzienlijke verlaging van de oorspronkelijke zoutenconcentratie van de bodemoplossing en een daarmede samengaande (sterkere) peptisatie van de colloïdale bestanddelen van de grond.

Ter compensatie van dit effect en mede ter verkrijging van heldere filtraten, kan een neutrale verdunde electrolytoplossing – bijvoorbeeld een oplossing van NaCl of $CaCl_2$ – worden gebruikt.

Bepaling van E-waarden van de Wageningen-grond met NaCl-oplossingen – Experiment 4

In deze proef is voor de fosfaatrijke Wageningen-grond de E-waarde bepaald met NaCl-oplossingen van gevarieerde concentratie, tevens met toediening van gevarieerde hoeveelheden monokalium-fosfaat.

Proefopzet

Aan hoeveelheden van 10 g Wageningen-grond werden achtereenvolgens toegevoegd:

100 ml NaCl oplossing van gevarieerde concentratie en

100 ml KH_2PO_4 oplossing van gevarieerde concentratie gemerkt met ^{32}P in orthofosfaatvorm.

De concentraties van de mengoplossingen bedroegen 0, 0.5, 1.0 en 2.0 N

NaCl, gecombineerd met de fosfaatconcentraties 5 – 10 – 15 en 25 mg P_2O_5 per 200 ml.

De proef werd in duplo uitgevoerd.

De suspensies werden 2 uur geschud, daarna 20 uur bij 50°C gehouden en vervolgens weer 2 uur geschud. Daarna werd gefiltreerd.

De extractietemperatuur werd aldus gekozen ten eerste met het doel de reacties sneller te doen verlopen dan bij kamertemperatuur (ARAMBARRI en TALIBUDEEN 1959) waarbij, zoals in hoofdstuk I blijkt, eerst na vier dagen een vrij stabiele toestand ontstaat, ten tweede om enige aansluiting te hebben bij de P-getal bepaling, die bij dezelfde temperatuur wordt uitgevoerd.

Waarnemingen

In de filtraten zijn fosfaatbepalingen en radioactiviteitsmetingen verricht. Van de gemeten radioactiviteiten is berekend welke fractie (r/R) van de aanvangsradioactiviteit zij vertegenwoordigden.

De aanvangsradioactiviteit R is bepaald in oplossingen met gelijke ^{32}P- en NaCl-concentratie als de mengsels van de oplossingen, welke aan de grond waren toegevoegd.

Wijze van berekening van de E-waarden

Volgens hetzelfde principe als toegepast werd bij de berekening van de L-waarde zijn de E-waarden berekend met de eerder gegeven formule:

$$E = \left(\frac{R}{r} p - F\right) \frac{100}{g} \text{ (mg } P_2O_5 \text{ per 100 g grond)} \qquad (15)$$

R = aanvangsradioactiviteit van de extractievloeistof
r = radioactiviteit van het extract
p = mg P_2O_5 in 200 ml extract
F = mg P_2O_5 per 200 ml extractievloeistof (aanvangsconcentratie)
g = g grond in de suspensie (in dit geval is g = 10).

E-waarden

Tabel 13 vermeldt de uit de meetresultaten berekende E-waarden. Voor de waarnemingen van deze en van de hierna volgende gelijksoortige proeven zie de betreffende tabellen 27 tot en met 29 in appendix IV.

TABEL 13. E-waarden van Wageningen grond bij gevarieerde NaCl- en fosfaatconcentratie van de extractievloeistof, in mg P_2O_5 per 100 g grond.
E-values of Wageningen soil for various concentrations of NaCl and phosphate in the extracting solution (mg P_2O_5/100 g soil).

NaCl conc.	Fosfaatconcentratie van de extractie-vloeistoffen in mg P_2O_5 per 200 ml *Concentration of phosphate in the extractant (mg P_2O_5/200 ml)*			
	5	10	15	25
0 N	65.8	59.9	54.2	55.1
0.5 N	79.4	76.8	82.2	80.7
1.0 N	80.6	76.4	78.5	82.2
2.0 N	82.7	83.0	82.7	85.0

In de proefreeks met zuiver water (0 N NaCl) blijkt de E-waarde zeer duidelijk af te nemen bij opklimmende fosfaatconcentratie van de extractievloeistof. De filtraten van deze suspensies waren niet geheel helder.

Bij de overige objecten liggen de E-waarden onderling op vrijwel eenzelfde niveau. Als gemiddelde E-waarde van de reeksen met NaCl concentraties van 0.5–1.0 en 2.0 N is een waarde 80.9 berekend. De hoogste NaCl-concentratie geeft een iets hoger gemiddelde van 83.4. Daar bij een concentratie van 0.5 N NaCl een bevredigend vaste E-waarde voor de verschillende fosfaatconcentraties werd verkregen, is het volgende experiment bij deze laagste NaCl concentratie uitgevoerd.

Bepaling van E-waarden van de gronden Mantinge, Oss en N.O.P. met een NaCl-oplossing – Experiment 5

Proefopzet

Aan hoeveelheden van 10 gram van de gronden Mantinge, Oss en N.O.P. werden achtereenvolgens toegevoegd:

100 ml 1 N NaCl oplossing

100 ml KH_2PO_4 oplossingen van gevarieerde concentratie, waarin ^{32}P in orthofosfaatvorm was opgenomen.

De concentraties van de mengoplossingen bedroegen 0.5 N NaCl en 0 – 6–7.5 – 10 – 15 en 30 mg P_2O_5 per 200 ml.

De proef werd in duplo uitgevoerd.

De omstandigheden van de proef waren overigens gelijk aan die in het hieraan voorafgaande experiment.

E-waarden

Tabel 14 vermeldt de E-waarden die werden bepaald voor de verschillende gronden.

TABEL 14. E-waarden van de gronden Mantinge, Oss en N.O.P. bepaald in 0.5 NaCl extractievloeistof met gevarieerde hoeveelheid toegevoegd fosfaat.
E-values of Mantinge, Oss and N.O.P. soil as determined in 0.5 NaCl extracting solution at various levels of added phosphate.

Grondsoort *Soil type*	Fosfaatconcentraties van extractievloeistoffen in mg P_2O_5 per 200 ml *Phosphate concentrations of the extractants in mg P_2O_5 per 200 ml*					
	0	6.0	7.5	10.0	15.0	30.0
Mantinge	137	23.8	18.3	11.0	10.3	4.5
Oss	122	48.5	38.4	37.2	42.2	13.5
N.O.P.	10.1	8.1	6.0	8.0	9.0	7.8

Vooral voor de gronden Mantinge en Oss verschillen de E-waarden voor de verschillende objecten aanzienlijk. Er is bovendien een duidelijk verloop op te merken. De E-waarden van deze gronden nemen af met het toenemen van de hoeveelheid toegevoegd fosfaat.

Daar de maagdelijke heidegrond Mantinge uiterst arm is aan fosfaat (P-totaal = 31.8 mg P_2O_5/100 g grond) is de mogelijkheid uitgesloten, dat de gevonden E-waarden hier allen reële gehalten aan fosfaat zouden vertegenwoordigen. Ook voor de Oss-grond is dit niet waarschijnlijk. In beide gevallen ligt

het meer voor de hand dat geen isotopisch evenwicht werd bereikt en dat een deel van het ^{32}P sterk werd gefixeerd en daardoor aan de uitwisselingsreacties werd onttrokken. Ook is het mogelijk dat het filtraat organisch fosfaat bevatte, dat in veel geringer mate aan de uitwisseling had deelgenomen dan de fosfaationen.

De E-waarden voor de N.O.P. grond verschillen in veel geringer mate en zonder dat van een bepaald verloop kan worden gesproken. Hiervoor werd een gemiddelde waarde van 8.2 berekend.

Voor de Mantinge en Oss grond heeft het uiteraard geen zin om uit de reeks E-waarden een gemiddelde te berekenen.

Dit onbevredigende resultaat gaf aanleiding om onder gewijzigde omstandigheden van dezelfde gronden opnieuw E-waarden te bepalen.

Daar in de bodemoplossing het Ca-ion doorgaans het sterkst vertegenwoordigde kation is, werd in het hierna beschreven experiment een $CaCl_2$ oplossing (0.01 M) als extractievloeistof gebruikt en daarmede getracht de natuurlijke toestand van de grond wellicht beter te benaderen, dan met NaCl oplossingen het geval is.

Na enig oriënterend onderzoek werd het volgende experiment uitgevoerd.

Bepaling van E-waarden van de gronden Mantinge, Oss en N.O.P. met een $CaCl_2$-oplossing – Experiment 6

Proefopzet

Aan hoeveelheden van 10 gram van de gronden Mantinge, Oss en N.O.P. werden achtereenvolgens toegevoegd:

100 ml 0.02 M $CaCl_2$-oplossing

100 ml KH_2PO_4-oplossing, waarin ^{32}P in orthofosfaatvorm was opgenomen.

De concentratie van de mengoplossingen bedroeg 0.01 M $CaCl_2$ en zij bevatten 5.07 mg P_2O_5 per 200 ml.

De extractie werd op dezelfde wijze uitgevoerd als in de voorafgaande experimenten.

E-waarden

TABEL 15. E-waarden van verschillende gronden bij extractie met 0.01 M $CaCl_2$ en 5.07 mg P_2O_5 monokaliumfosfaat per 200 ml.
E-values of various soils as determined in 0.01 M $CaCl_2$ with the addition of 5.07 mg P_2O_5 (mono potassium phosphate) per 200 ml.

Grondsoort *Soil type*	E-waarde/*E-value* mg P_2O_5 per 100 g grond/*soil*
Mantinge	1.9
Oss	21.4
N.O.P.	9.1

Tabel 15 vermeldt de E-waarden voor de onderzochte gronden.

De proefopzet laat niet toe uit de resultaten conclusies te trekken aangaande een eventuele invloed van de hoeveelheid toegevoegd fosfaat, daar deze niet werd gevarieerd.

Enkele factoren die van invloed zijn op de betrouwbaarheid van de E-waarde

Voegt men in suspensieproeven carrier-free ^{32}P toe, dan gaat bij een zeer lage fosfaatverzadigingsgraad van de grond bijna de gehele hoeveelheid ^{32}P naar de vaste fase over.

Dit verschijnsel kwam reeds naar voren bij de proeven in hoofdstuk I bij de gronden Mantinge en Oss zonder toevoeging van ^{31}P.

Ook het experiment 5 bevat objecten, waar uitsluitend ^{32}P is toegevoegd. Voor de grond Mantinge bedroeg hier de radioactiviteit van het extract slechts omstreeks 0.7% van de radioactiviteit van de toegevoegde oplossing of in symbolen: $r/R = 0.007$. Voor de berekening van de totale hoeveelheid beweeglijk fosfaat is de reciproke waarde ervan, $R/r = 143$, vermenigvuldigd met de in het extract aanwezige hoeveelheid fosfaat (p).

De waarde van de factor R/r kan in dit geval zeer sterk beïnvloed zijn door waarnemingsfouten van de radioactiviteit r.

Bovendien vertegenwoordigt de waarde p hier slechts een zeer gering deel van de totale hoeveelheid beweeglijk bodemfosfaat – $(E \cdot \frac{g}{100} = \frac{R}{r} \cdot p)$ – in het systeem en is ook in absolute zin laag. De proportionele waarnemingsfout van de kolorimetrische fosfaatbepaling kan dan groot zijn, daar immers reeds geringe verschillen in de kleurachtergrond van de meetvloeistof en die van de fosfaatstandaardoplossingen bij de lage meetwaarden proportioneel een belangrijke invloed op de uitkomst hebben.

Zelfs zeer geringe verontreiniging van het extract met vaste bestanddelen van de grond kan hier eveneens in belangrijke mate storend zijn. De waarde van de term $\frac{R}{r} \cdot p$, de hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat in de suspensie, zal hier dus naar verwachting ook een grote fout bevatten.

Hoewel in het algemeen de uitkomsten van L- en E-waardebepalingen het betrouwbaarst zullen zijn, wanneer zij zijn uitgevoerd met carrier-free ^{32}P, kan het bij een zeer lage fosfaatverzadigingsgraad van de grond toch enige verbetering in de verhoudingen geven, wanneer een geringe hoeveelheid fosfaat wordt toegevoegd. De factor R/r krijgt daardoor een veel lagere waarde en is dan minder gevoelig voor waarnemingsfouten van r. Onder deze omstandigheden is p hoger en daardoor betrouwbaarder. Om deze redenen werd in experiment 6 omstreeks 5 mg P_2O_5 in de extractievloeistof opgenomen.

De factor R/r heeft dan voor de grond Mantinge een waarde van omstreeks 20 en voor Oss van 47.

Voor een grond met een veel hogere fosfaatverzadigingsgraad zoals de N.O.P.-grond, heeft R/r een veel gunstiger – lager – waarde van omstreeks 4.5.

Toch zijn de waarden 20 en 47 van deze factor voor de gronden Mantinge en Oss, gecombineerd met de lage fosfaatconcentraties van de extracten nog tè ongunstig om met voldoende betrouwbaarheid de E-waarden te kunnen bepalen. Wellicht zou een verbetering van de methodiek kunnen worden bereikt door het eenmaal met ^{32}P tot evenwicht gekomen bodemfosfaat aan de grond te onttrekken met behulp van ionenuitwisselaars. Van het isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat en het ^{32}P zou dan een groter deel voor metingen toegankelijk zijn dan het geval is, wanneer men uitsluitend beschikt over het grondextract als milieu van onderzoek.

Vergelijking van de L- en de E-waarden

In tabel 16 zijn de L- en de E-waarden van de vier in het onderzoek betrokken gronden opgenomen.

Voor de Wageningen-grond is het gemiddelde van de eerder met NaCl-oplossingen bepaalde E-waarden vermeld.

TABEL 16. L- en E-waarden van de in het onderzoek betrokken gronden.
L and E values of the soils used in the experiments.

Grondsoort *Soil type*	L	E
Mantinge	1.9	1.9
Oss	17.5	21.4
N.O.P.	9.5	9.1
Wageningen	76.6	80.9

Over het algemeen stemmen de L- en de E-waarden voor de verschillende gronden vrij goed overeen. Hiermede wordt nogmaals duidelijk gedemonstreerd, dat de L-waarden chemische grootheden zijn, die niet worden beïnvloed door plantephysiologische factoren.

C. Bepaling van E-citr.-waarden in grondextracten van citroenzuuroplossingen van gevarieerde concentratie – Experiment 7

Door bij de extractie van grond zuiver water of neutrale electrolytoplossingen te gebruiken tracht men te bereiken, dat de toestand, waarin de grond onder natuurlijke omstandigheden verkeert, zo goed mogelijk wordt benaderd.

Ook het gebruikelijke grondonderzoek voor practijkdoeleinden omvatte in Nederland tot voor enige jaren onder meer de P-getal bepaling, een milde extractie met water bij een temperatuur van 50°C.

Daarnaast werd ook de extractie methode met 1% citroenzuuroplossing toegepast, thans vervangen door de zogenaamde P-Al-methode.

De hoeveelheid fosfaat, die bij extractie met een 1% citroenzuuroplossing per gewichtseenheid grond wordt vrijgemaakt, is vrijwel altijd belangrijk groter dan bij extractie met water. Men kan zich nu afvragen of dit effect het gevolg is van een werkelijke vergroting van de hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat bij extractie met een citroenzuuroplossing of dat uitsluitend de wijze van verdeling van een bepaalde hoeveelheid fosfaat over vaste en vloeibare fase wordt beïnvloed.

Deze vraag kan door uitvoering van proeven met ^{32}P worden beantwoord.

Immers kan men dan voor elk geval de totale hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar fosfaat berekenen en aldus uitmaken of deze constant blijft dan wel verandert in afhankelijkheid van de citroenzuurconcentratie van de extractievloeistof.

De hoeveelheden isotopisch uitwisselbaar fosfaat, die op deze wijze per 100 g grond worden bepaald, zijn hier aangeduid als E-citr.

Proefopzet

Aan 20 gram van de gronden Mantinge, Oss, Dubbeldam en Wageningen werd 200 ml 1, 2 of 3% citroenzuuroplossing toegevoegd. Voor de Oss grond is deze reeks nog uitgebreid met 0.5% en 10% citroenzuuroplossingen.

In deze oplossingen is een vaste hoeveelheid carrier-free ^{32}P in orthofosfaatvorm opgenomen.

De N.O.P.-grond is in dit experiment niet vertegenwoordigd. In de plaats daarvan werd een grond gebruikt afkomstig uit Dubbeldam nabij Dordrecht, welke betrokken was bij vroegere proefnemingen. Deze grond bevat omstreeks 10% koolzure kalk.

In afwijking van de methode toegepast bij de P-citr.-bepaling werden de grondsuspensies 2 uur geschud, 22 uur bij 50 °C gehouden en vervolgens weer 2 uur geschud alvorens te worden gefiltreerd. De resultaten zijn in tabel 17 weergegeven.

E-citr.-waarden

TABEL 17. E-citr. waarden in mg P_2O_5 per 100 g van verschillende gronden bij gevarieerde concentratie van citroenzuuroplossingen.
E-citr. values (mg P_2O_5/100 g soil) of the various soils at a variable concentration of citric acid.

Grondsoort *Soil type*	Concentratie van de citroenzuuroplossingen *Concentration of the citric acid solutions*				
	0.5%	1%	2%	3%	10%
Mantinge	–	7.86	7.76	7.95	–
Oss	46.10	45.98	45.27	44.43	43.27
Dubbeldam	–	11.70	21.09	26.08	–
Wageningen	–	133.0	146.2	154.5	–

De E-citr. waarden van Mantinge grond blijken bij 1, 2 en 3% citroenzuurconcentratie van de oplossing practisch gelijk te zijn.

Voor de Oss grond zijn E-citr. waarden gevonden, die bij toenemende citroenzuurconcentratie slechts in zeer geringe mate afnemen.

Bij Dubbeldam- en Wageningen-grond nemen de E-citr. waarden bij opklimmende citroenzuurconcentratie zeer duidelijk toe.

Van de E-citr. waarden kan worden verwacht, dat zij veel betrouwbaarder zijn dan de E-„water" waarden, daar de factor $\frac{R}{r}$ meestal veel lager is en de hoeveelheid fosfaat in de bepaling veel hoger.

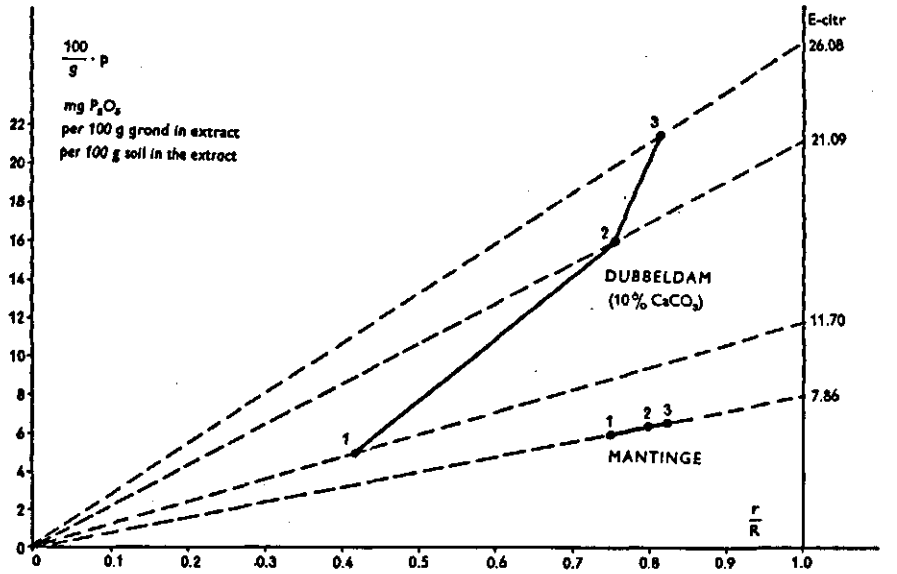
Evenals in experiment 5 onderscheiden de Mantinge en de Oss grond zich in gedrag van de Wageningen grond, doch in tegengestelde zin met betrekking tot het al of niet (vrijwel) constant blijven van de E-waarden, onder gevarieerde omstandigheden.

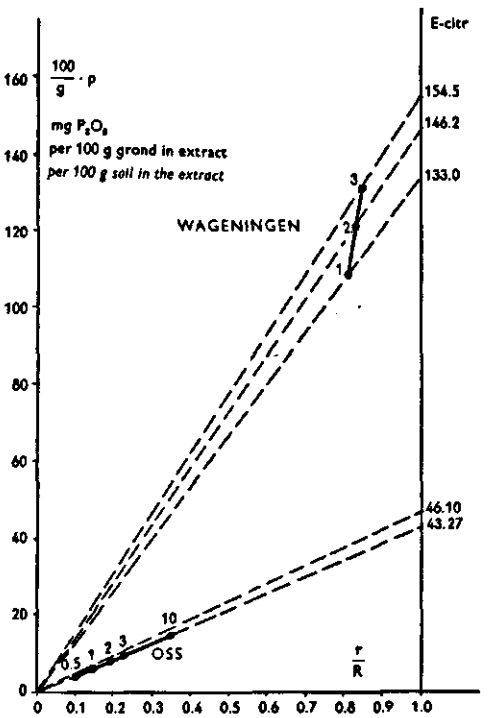
De E-citr. waarden van Mantinge-, Oss- en Wageningen-grond zijn wel in alle gevallen hoger dan de E-„water" waarden, die in de experimenten 4 en 6 zijn bepaald, zodat kan worden geconcludeerd, dat er door extractie met citroenzuuroplossingen van deze concentraties inderdaad meer fosfaat beweeglijk is gemaakt dan met water of neutrale electrolytoplossingen.

Bij sommige gronden is dus een lage citroenzuurconcentratie (1%) reeds voldoende om de E-citr. waarde een vrijwel vaste (maximum?) waarde te doen bereiken. Toename van de fosfaatconcentratie bij extractie met citroenzuuroplossingen van opklimmende concentratie betekent in deze gevallen dus uitsluitend een verandering in de wijze van verdeling van een vaste hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar fosfaat over vaste en vloeibare fase.

Bij andere gronden neemt de E-citr. waarde nog belangrijk toe in het variatiegebied van 1 tot 3% (of hoger) citroenzuurconcentratie. Hier verandert niet alleen de verdeling van de hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar gemaakt fosfaat, doch ook deze hoeveelheid zelve.

Dit komt op overzichtelijke wijze in de hierna toegelichte grafieken 8a en 8b tot uitdrukking.





GRAFIEKEN 8A EN 8B

Het verband tussen $\frac{100}{g}$ p en $\frac{r}{R}$ voor verschillende gronden bij extractie met citroenzuuroplossingen van gevarieerde concentratie. (De cijfers bij de punten geven de citroenzuurconcentraties in % aan.)

The relation between $\frac{100}{g}$ p and $\frac{r}{R}$ for various soil types, extracted with citric acid solutions of different concentrations.

(Citric acid concentrations expressed in % have been indicated in the graph. p is the amount of phosphorus and r the radioactivity in the extract.)

Grafische verwerking van de proefresultaten

Daar de experimenten zijn uitgevoerd met carrier-free ^{32}P zijn de E-citr. waarden berekend met de formule:

$$\text{E-citr.} = \frac{R}{r} \cdot \frac{100}{g} p \text{ (de betekenis der symbolen is aangegeven bij experiment 5)}$$

Dan is:

$$\frac{100}{g} p = \frac{r}{R} \text{ E-citr.}$$

Grafisch uitzetten van de – in tabel 30 vermelde – waarden $\frac{100}{g}$ p (ordinaat-as) tegen $\frac{r}{R}$ (abscis-as) voor de verschillende proefobjecten moet een puntenreeks opleveren, die een rechte vormt welke door de oorsprong gaat, indien de E-citr. waarde constant is. De E-citr. waarde kan worden afgelezen als de gradiënt van de lijn gaande door de oorsprong en het betreffende punt of als de waarde die $\frac{100}{g}$ p zou hebben bij $\frac{r}{R} = 1$, af te lezen na extrapolatie van de lijn naar die waarde van r/R. Vormen de punten een kromme lijn of een rechte die niet door de oorsprong gaat, dan duidt dit op een veranderende waarde van E-citr.

De wijze, waarop het beweeglijk fosfaat over vloeibare en vaste fase is verdeeld, blijkt direct uit de verhouding van de waarden $\frac{r}{R}$ en $(1 - \frac{r}{R})$ op de abscis-as.

De grafieken 8a en 8b demonstreren het verschillend gedrag van deze vier gronden, zowel met betrekking tot de E-citr. waarden als met de verdeling van het fosfaat over beide fasen, bij gevarieerde citroenzuurconcentraties van de extractieoplossingen.

De E-citr. waarden zijn in het algemeen belangrijk hoger dan de met cultuurproeven bepaalde L-waarden. Door extractie met citroenzuuroplossingen worden dus van het bodemfosfaat bepaalde fracties isotopisch uitwisselbaar, die dit onder normale cultuuromstandigheden niet zijn.

Conclusies

1. L- en E-waarden karakteriseren een kwantitatieve chemische eigenschap van de grond, namelijk het gehalte aan isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat.

Het zijn *enkelvoudige* grootheden, daar zij in principe betrekking hebben op één eigenschap van de grond, bepaald onder (vrijwel) natuurlijke omstandigheden.

Zij onderscheiden zich principieel van de uitkomsten van het gebruikelijke grondonderzoek volgens conventionele extractie-methoden door het feit, dat deze laatsten behalve door het gehalte aan een bepaalde fosfaatfractie ook bepaald worden door andere eigenschappen van de grond, door eigenschappen van de extractievloeistof en door de extractieomstandigheden, zodat het dus *complexe* grootheden zijn.

2. Er moet rekening worden gehouden met de mogelijkheid dat L- en E-waarden soms min of meer verschillen van de hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar fosfaat.

3. In gevallen dat L- en E-waarden met voldoende betrouwbaarheid zijn bepaald en de reactieomstandigheden op essentiële punten gelijk zijn stemmen zij onderling meestal vrij goed overeen.

4. De betrouwbaarheid van L- en E-waarden is in het algemeen geringer naarmate in het experiment meer fosfaat per gewichtseenheid grond is toegediend. Ook andere variabele factoren zijn hierop van invloed.

Om na te gaan of bij sterk gevarieerde hoeveelheden toegevoegd fosfaat de uitkomsten L- of E voor een grond al of niet significant verschillen is het daarom noodzakelijk de gewichten (G) van deze uitkomsten in rekening te brengen.

5. Wanneer verschillende soorten planten onder gelijke omstandigheden verschillende hoeveelheden fosfaat uit eenzelfde grond opnemen betekent dit alleen, dat er meer of minder fosfaat uit de isotopisch uitwisselbare fractie van het bodemfosfaat wordt opgenomen en niet dat er buiten deze fracties meer of minder fosfaat zou zijn „vrijgemaakt".

6. Door extractie met citroenzuuroplossingen (1, 2, 3% of hoger) worden fracties van het bodemfosfaat in de uitwisselingsreacties betrokken welke er onder natuurlijke omstandigheden van de grond niet of vrijwel niet aan deelnemen.

HOOFDSTUK III

DE VOOR PLANTEN OPNEEMBARE FRACTIE VAN HET FOSFAAT IN DE GROND

INLEIDING

Ionenopname uit voedingsoplossingen

Verschillende onderzoekers hebben in proeven met voedingsoplossingen, soms gebruikmakend van radioactieve isotopen, de ionenopname door planteworteis bestudeerd.

VAN DEN HONERT (1937), EPSTEIN en HAGEN (1952), HAGEN en HOPKINS (1955), FRIED, NOGGLE en HAGEN (1958) en anderen beschreven de ionenopname als een proces dat voor een bepaalde ionensoort of voor een groep nauw verwante ionensoorten voor een belangrijk deel specifiek verloopt.

Al deze proeven werden uitgevoerd onder zogenaamde „steady state conditions", waarbij de ionenconcentratie van de voedingsoplossing tijdens de proef constant blijft.

Zodoende kon de invloed van de ionenconcentratie op de ionenopname worden bestudeerd en was het mogelijk het wiskundig verband tussen deze grootheden te formuleren.

Deze proeven hebben allen betrekking op de ionenopname in een betrekkelijk korte tijd.

Bij proeven van langere duur moet de concentratie van de voedingsstoffen kunstmatig op peil gehouden worden door regelmatige verversing van de oplossing. Het systeem bevat immers zelf geen componenten, waaruit voedingsionen aan de oplossing kunnen worden nageleverd.

Door de omstandigheid, dat het systeem alle voedingsstoffen in opgeloste toestand bevat, is het hier geen probleem, welk deel van de totale hoeveelheid ionen in een voor de planten opneembare vorm voorkomt.

Ionenopname uit de bodemoplossing

De opname van ionen uit de bodemoplossing vindt plaats onder omstandigheden, die aanzienlijk verschillen van die bij de opname uit voedingsoplossingen. Van de totale hoeveelheid ionen, die deelneemt aan de uitwisselingsreacties tussen de bodemcomponenten is meestal een groot deel door de vaste fase gebonden.

Wanneer in een potcultuur de hoeveelheid ionen, die zich bij de aanvang van de proef in de bodemoplossing bevindt, tevens de totale hoeveelheid ionen zou zijn, waarover de planten konden beschikken, zou de oplossing zeer spoedig – wellicht reeds in enkele uren – zijn uitgeput (FRIED en SHAPIRO, 1956).

De ionenopname moet onder deze omstandigheden dus sterk afhankelijk zijn van de *nalevering* van ionen uit de vaste fase van de grond.

Voor fosfaationen geldt dit in hoge mate. Enerzijds worden deze ionen relatief sterk gebonden door de grond, waardoor zelfs bij een vrij grote voorraad de concentratie ervan in de bodemoplossing nog zeer laag kan zijn, anderzijds zijn relatief grote hoeveelheden van deze ionen nodig voor een volledige ontwikkeling van de planten.

Grondonderzoek op fosfaat

Uit het voorafgaande volgt, dat de fosfaatconcentratie van de bodemoplossing of van een met water verkregen grondextract niet tot uitdrukking brengt hoe groot de hoeveelheid fosfaat is die door een bepaalde hoeveelheid grond kan worden nageleverd.

Wanneer men niettemin deze fosfaatconcentratie zonder meer gebruikt als maat voor de fosfaatvruchtbaarheid van de grond, speculeert men op het bestaan van een bij benadering *vast* verband tussen de fosfaatconcentratie en de naleverbare hoeveelheid fosfaat.

De invoering van de 1% citroenzuuroplossing als extractievloeistof bij het fosfaatonderzoek van grond door DYER (1894) geschiedde destijds met de bedoeling hiermee de voor planten opneembare fosfaatfractie uit de grond „op te lossen".

Door een 1% citroenzuuroplossing wordt meestal belangrijk meer fosfaat vrijgemaakt dan door water. Een principieel bezwaar is echter dat dit resultaat verkregen wordt door een aanzienlijke wijziging aan te brengen in de natuurlijke toestand van de grond.

Het in hoofdstuk II beschreven experiment 7 met citroenzuuroplossingen van verschillende concentraties, gecombineerd met toepassing van ^{32}P, wijst uit, dat onder deze omstandigheden veel meer bodemfosfaat (E.-citr.) aan de reacties deelneemt dan onder natuurlijke omstandigheden (E-„water" of L) het geval is.

Bij de bepaling van het P-citr.-cijfer wordt normaal geen ^{32}P gebruikt, zodat dan onbekend blijft welk deel de „opgeloste" hoeveelheid fosfaat is van de totale hoeveelheid fosfaat, die dan aan de reacties deelneemt.

Men bepaalt dus eigenlijk een onbekend deel van een aantal componenten van het bodemfosfaat. Deze componenten kunnen ook nog geheel andere zijn dan die, welke onder natuurlijke omstandigheden aan de reacties deelnemen.

Het P-citr.-cijfer, thans vervangen door het P-Al-cijfer, werd als gegeven voor de opstelling van het fosfaatbemestingsadvies dan ook alleen correlatief gebruikt met voor de grondsoort en voor de aard en intensiteit van de cultuur met behulp van veldproeven vastgestelde waarderingsschalen (Landelijke Adviesbasis Grondonderzoek).

Er wordt hierbij niet gestreefd naar het bepalen van een waarde, die identiek is met de hoeveelheid voor planten opneembaar fosfaat of van een waarde, die met deze hoeveelheid op een andere wijze in causaal verband staat.

Stelt men zich bij het onderzoek ten doel wèl een zodanige waarde te bepalen, dan is van primair belang, dat de bepalingen aan grond geschieden onder *natuurlijke omstandigheden* of althans onder omstandigheden, die op essentiële punten hiermede overeenkomen.

THEORETISCH GEDEELTE

De potentiële hoeveelheid opneembaar fosfaat

De L- en de E-waarden zijn indicaties van de hoeveelheid bodemfosfaat, die per 100 g grond onder natuurlijke omstandigheden deelneemt aan uitwisselingsreacties tussen de vloeibare en de vaste fase van de grond.

Als zodanig vertegenwoordigt deze hoeveelheid de voorraad, waaruit fosfaat aan de bodemoplossing wordt nageleverd, wanneer de planten hieruit fosfaat opnemen. Door de voortdurende uitwisseling bestaat voor elk fosfaation, be-

horende tot deze voorraad een kans door de planten te worden opgenomen.

De hoeveelheid fosfaat aangegeven door de L- of E-waarde kan daarom worden beschouwd als de *potentiële* hoeveelheid opneembaar bodemfosfaat per 100 g grond.

De fosfaatconcentratie van de bodemoplossing

De werkelijk opgenomen hoeveelheid fosfaat wordt echter in de eerste plaats bepaald door de – in de loop van de opnameperiode variërende – concentratie van de fosfaationen in de bodemoplossing. Hiervoor gelden dezelfde betrekkingen als bij de cultures op voedingsoplossingen gevonden zijn.

Bij *evenwicht* hangt de fosfaatconcentratie van de bodemoplossing af:

1. van de *totale hoeveelheid* fosfaationen, die aan de uitwisselingsreacties tussen de vaste en de vloeibare componenten van de grond deelneemt.
2. van de *verdeling* van de totale hoeveelheid fosfaationen over de vloeibare en de vaste fase van de grond.

De verdeling van de fosfaationen wordt behalve door het volume van de bodemoplossing bepaald door chemische en physisch chemische eigenschappen van de grond. Voor een bepaalde grond en voor gegeven omstandigheden is deze verdeling van de fosfaationen – bij gevarieerde fosfaattoestand – op te vatten als een functie van de verhouding van de hoeveelheden fosfaat en fosfaatbindende bestanddelen in de grond.

Onttrekken de planten fosfaationen aan de bodemoplossing, dan is het evenwicht *verstoord.* De concentratie in de bodemoplossing is dan bovendien afhankelijk van de snelheden, waarmee deze ionen uit de vaste fase worden nageleverd, respectievelijk door de wortels worden opgenomen. FRIED en medewerkers (1957) toonden aan dat de fosfaatnalevering vele malen sneller verloopt dan de opname. De concentratie van de bodemoplossing wordt dus in hoofdzaak door actuele eigenschappen van de vaste fase van de grond bepaald.

In de loop van de opnameperiode neemt zowel de verhouding fosfaat/fosfaatbindende bestanddelen in de grond als de snelheid van de nalevering van fosfaationen af. Dan moet dus ook de fosfaationenconcentratie van de bodemoplossing afnemen.

Het is denkbaar, dat in potproeven met een beperkte hoeveelheid van een relatief fosfaatarme grond de fosfaatconcentratie van de bodemoplossing daarbij zo laag wordt, dat practisch geen fosfaat meer kan worden opgenomen. Toch kan de vaste fase dan nog een aanzienlijk deel van de potentiële hoeveelheid opneembaar fosfaat bevatten.

Bij welke *fosfaatconcentratie* juist geen fosfaat meer kan worden opgenomen, hangt in principe af van bepaalde *eigenschappen van de soort proefplant.*

Uit proeven met voedingsoplossingen is af te leiden, dat hierbij gedacht moet worden aan een fosfaatconcentratie, die in het algemeen slechts zeer weinig van de waarde 0 verschilt.

Welk deel van de potentiële hoeveelheid opneembaar fosfaat de grond heeft afgestaan, wanneer het resterende fosfaat nagenoeg tot evenwicht is gekomen bij een bepaalde uiterst lage fosfaatconcentratie, hangt af van *eigenschappen van de grond.*

Het overige deel van het aan de reacties deelnemend fosfaat kan onder de

bestaande omstandigheden door de betreffende plantensoort niet meer worden opgenomen.

De reële hoeveelheid opneembaar fosfaat

De hoeveelheid Q mg P_2O_5, die aan 100 g van een grond onder *natuurlijke* omstandigheden kan worden onttrokken tot het punt, waarbij een vrij stabiele toestand van *schijnevenwicht* is ingetreden tussen het resterende fosfaat en een *bepaalde* fosfaatconcentratie z van de bodemoplossing, is voor de betreffende grond en voor de fosfaattoestand ervan een karakteristieke grootheid.

Wanneer z de zeer lage fosfaatconcentratie is, waarbij een bepaalde soort proefplant juist geen fosfaat meer kan opnemen is Q – voor deze plantensoort – de *reële hoeveelheid opneembaar fosfaat* per 100 g grond, uitgedrukt in mg P_2O_5.

Bevindt zich g gram van de betreffende grond in een cultuurpot, dan bedraagt de totale reële hoeveelheid opneembaar fosfaat in de potgrond dus $\frac{g}{100}$ Q mg P_2O_5. Deze hoeveelheid fosfaat bepaalt het niveau van de fosfaatvoorziening.

Is in een bepaald geval de fosfaatvoorziening de *enige* beperkende factor bij de fosfaatopname, dan zal de fosfaatconcentratie van de bodemoplossing bij een voldoende lange duur van de opnameperiode *bijna tot de genoemde waarde z dalen* en zal de door deze concentratie bepaalde toestand van *schijnevenwicht zeer dicht worden benaderd.*

In een dergelijk geval is dus vrijwel de *gehele* reële hoeveelheid opneembaar fosfaat $\frac{g}{100}$ Q mg P_2O_5 door de planten opgenomen.

Het resultaat van een proef met één object laat echter niet toe vast te stellen of men al of niet met een geval, als hier werd verondersteld, te maken heeft.

Wèl zou dit mogelijk zijn, indien men beschikte over de waarnemingen van de opgenomen hoeveelheden fosfaat voor een aantal objecten behorende tot een proefreeks met *gevarieerde hoeveelheden van een bepaalde grond* waar *géén* fosfaat of waar *per gewichtseenheid grond éénzelfde hoeveelheid* fosfaat aan is toegevoegd.

In een dergelijke proefreeks is de fosfaat*toestand* van de grond voor alle objecten gelijk. De reële hoeveelheid opneembaar fosfaat moet dan *evenredig* zijn met de *hoeveelheid grond per pot.*

Is bij alle objecten van de proefreeks de eerder genoemde vrij stabiele toestand van schijnevenwicht met de daarbij behorende fosfaatconcentratie z zeer dicht benaderd, dan is de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat steeds vrijwel volledig opgenomen.

De *opgenomen hoeveelheid fosfaat* moet dan eveneens practisch *evenredig zijn met de hoeveelheid grond per pot* of anders uitgedrukt: *per 100 g grond* is dan steeds vrijwel *eenzelfde* hoeveelheid Q mg P_2O_5 aan fosfaat opgenomen.

Deze betrekking kan echter alleen worden gevonden, wanneer voor *alle* objecten de *fosfaatvoorziening de enige* (*variërende*) *beperkende factor* bij de fosfaatopname is geweest.

Constateert men in een proef, dat de planten per 100 g grond een vaste hoeveelheid fosfaat hebben opgenomen, dan mag – omgekeerd – vooralsnog

daaruit niet worden geconcludeerd, dat dit juist de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat Q mg P_2O_5 is. Immers zou ook een hoeveelheid αQ, met een vaste waarde voor α, per 100 g grond opgenomen kunnen zijn.

Met de hoeveelheid g grond varieert echter ook het niveau $\frac{g}{100}$ Q van de fosfaatvoorziening, zodat deze factor in de proefreeks in *verschillende mate beperkend* is bij de fosfaatopname. Wanneer dan *niet* steeds de totale reële hoeveelheid opneembaar fosfaat zou zijn opgenomen, zouden bij opklimmend niveau van de fosfaatvoorziening per 100 g grond *afnemende* hoeveelheden fosfaat zijn opgenomen en niet – zoals verondersteld werd – gelijke hoeveelheden fosfaat.

Derhalve moet α de waarde 1 hebben, wanneer per 100 g grond een vaste hoeveelheid fosfaat is opgenomen.

Uit proefreeksen met gevarieerde hoeveelheden grond met een bepaalde fosfaattoestand, waarbij per 100 g grond een vaste hoeveelheid fosfaat door de planten is opgenomen, is het dus mogelijk Q te berekenen.

Is daarentegen bij een relatief *hoge* waarde van $\frac{g}{100}$ Q de fosfaatvoorziening zodanig, dat de planten ruimschoots de hoeveelheid fosfaat ter beschikking staat om tot volledige ontwikkeling te komen en is daardoor de *fosfaatvoorziening niet meer de beperkende factor bij de fosfaatopname*, dan zal de fosfaattoestand van de grond aan het einde van de opnameperiode nog aanmerkelijk verschillen met die bij schijnevenwicht. De fosfaatconcentratie van de bodemoplossing is dan ook niet tot de waarde z gedaald. Er is dan *minder* dan de totale reële hoeveelheid opneembaar fosfaat werkelijk door de planten opgenomen.

De invloed van dit effect neemt toe met het niveau van de fosfaatvoorziening en in dit geval dus met de hoeveelheid grond. Met opklimmende hoeveelheden van de grond per pot zal dan per gewichtseenheid grond steeds minder fosfaat zijn opgenomen.

De waarde Q, de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat per 100 g grond, kan bij het onderzoek dienen:

1. om na te gaan welk deel van het als bemesting toegediende fosfaat daadwerkelijk bijdraagt tot verhoging van de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat.
2. om een indruk te krijgen van het verschil tussen de hoeveelheid aan de reacties deelnemend – en de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat in de grond.
3. als referentiewaarde bij het ontwikkelen van methoden van grondonderzoek, wanneer daarbij beoogd wordt een goede benaderende waarde voor de reële hoeveelheid opneembaar bodemfosfaat te bepalen.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

A. Fosfaatopname uit grond door planten

In het experiment 2 met Oss-grond, beschreven in hoofdstuk II, zijn zowel de fosfaatbemesting per gewichtseenheid grond als de hoeveelheid grond per pot

gevarieerd. Het is hierbij mogelijk een aantal reeksen van proefobjecten te formeren met gevarieerde hoeveelheid grond met een voor elke reeks karakteristieke fosfaattoestand. (De grond is steeds tot een vast volume gemengd met kwartszand).

Uit de voorafgaande beschouwingen blijkt, dat deze proefopzet het mogelijk maakt na te gaan of de opgenomen hoeveelheid fosfaat al of niet gelijk is aan de eerder gedefinieerde reële hoeveelheid opneembaar fosfaat. Dit is in het hierna volgende gedeelte gedaan.

In het experiment 3 met de gronden Mantinge, N.O.P. en Wageningen is de fosfaatbemesting gevarieerd bij een vaste hoeveelheid van 600 g grond per pot. De waarnemingen van dit experiment lenen zich ter bestudering van het algemene beeld van de invloed van de fosfaattoestand op de opgenomen hoeveelheid fosfaat bij verschillende gronden.

Met behulp hiervan is nagegaan of de waarnemingen van de proeven met Oss-grond in dit algemene beeld passen.

Nadere gegevens omtrent de opzet en de proefomstandigheden van de experimenten 2 en 3 zijn in hoofdstuk II vermeld. Voor de opgenomen hoeveelheden fosfaat zij verwezen naar de tabellen 25 en 26 in appendix IV.

Ter controle op een eventuele invloed van radioactieve straling op de fosfaatopname en de productie van organische stof werd een cultuurproef uitgevoerd met gevarieerde ^{32}P-dosis. Deze proef is beschreven in appendix I van dit proefschrift. Hieruit bleek, dat de ^{32}P-dosis van 50 μC per pot, die in alle overige proeven werd toegediend, geen storende invloed op de uitkomsten kan hebben gehad.

Het algemene beeld van de fosfaatopname bij gevarieerde fosfaattoestand in proefreeksen met vaste hoeveelheden grond per pot

Proeven met Oss-grond – Experiment 2

Zoals eerder vermeld, is in deze proeven met haverplanten behalve de hoeveelheid F meststoffosfaat ook de hoeveelheid g grond per pot gevarieerd. Voor de bestudering van het hierboven genoemde onderwerp zijn de waarnemingen van de opgenomen hoeveelheden p fosfaat gerangschikt in reeksen met een voor elke reeks *karakteristieke hoeveelheid grond per pot.*

Grafiek 9 geeft het verband weer tussen de hoeveelheid M aan de reacties in de grond deelnemend fosfaat per pot en – het gemiddelde van drie waarnemingen van – de in totaal door de 10 planten (stro + zaden) opgenomen hoeveelheid fosfaat voor de reeksen met de hoeveelheden 150, 300, 450 en 600 g Oss-grond per pot.

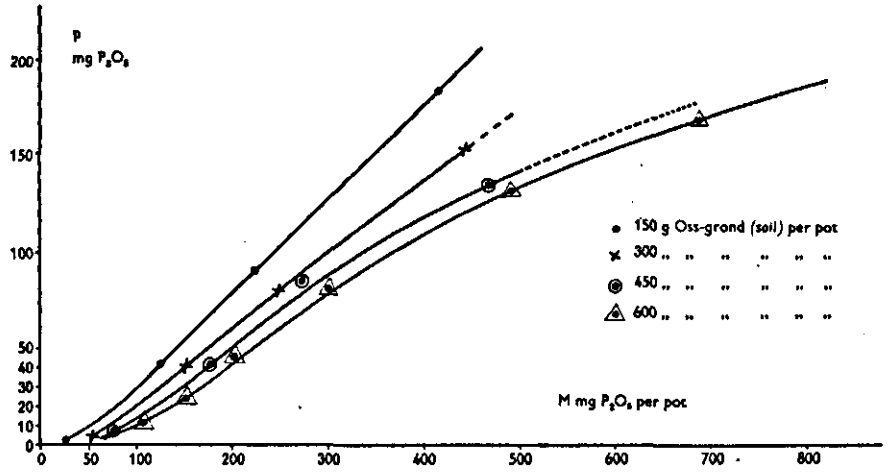
De hoeveelheid M fosfaat werd berekend met de vergelijking:

$M = (\frac{g}{100} L + F)$ mg P_2O_5, waarin voor L de gemiddelde waarde 17.52 werd genomen, welke in hoofdstuk II voor de Oss-grond werd berekend.

Zoals kon worden verwacht neemt in elke reeks de opgenomen hoeveelheid fosfaat toe met de hoeveelheid aan de reacties deelnemend fosfaat.

Uit de volgorde van de hoogteligging der curven blijkt echter duidelijk dat van gelijke hoeveelheden M aan de reacties deelnemend fosfaat een *groter* deel door de planten is opgenomen, naarmate *minder* grond en dus ook minder fosfaatbindend materiaal aanwezig is.

In de S-vorm van de curven komt tot uitdrukking, dat voor elke reeks het fosfaatopnamerendement ($\frac{p}{M}$) varieert met M. In het gebied met zeer lage waarden van M is het opnamerendement relatief laag. Met opklimmende waarden M neemt het rendement eerst sterk toe, dan geleidelijker, om tenslotte bij relatief hoge waarden M weer een tendens tot daling te vertonen.



GRAFIEK 9
Het verband tussen M, de hoeveelheid aan de reacties deelnemend fosfaat in de (gevarieerde hoeveelheid) Oss-grond per pot en de door de planten opgenomen hoeveelheid p fosfaat.
The relation between M, the quantity of reacting phosphate in (different amounts of) Oss-soil per pot and the quantity p of phosphate absorbed by the plants.

Deze vorm van de curven kan worden verklaard door aan te nemen, dat de variaties in de opgenomen hoeveelheden fosfaat in elk der reeksen het gevolg zijn van de simultane werking van in hoofdzaak twee effecten, namelijk:

1. het *méér dan evenredig* met M toenemen van de hoeveelheid gemakkelijk opneembaar fosfaat als gevolg van het daarbij eveneens toenemen van de waarde van de verhouding fosfaat/fosfaatbindende bestanddelen in de grond.

2. het gepaard gaan van een betere ontwikkeling van de planten met het hoger zijn van het niveau van de fosfaatvoorziening in het gebied waar deze factor beperkend is voor de ontwikkeling, waardoor het meer aangeboden fosfaat in dit gebied practisch volledig wordt opgenomen, terwijl dit laatste niet meer het geval is bij een overvloedige fosfaatvoorziening.

In het gebied met relatief *lage* niveaus van fosfaatvoorziening zijn de variaties in de opgenomen hoeveelheid fosfaat hierdoor hoofdzakelijk een afspiegeling van de variaties in de beschikbare hoeveelheid gemakkelijk opneembaar fosfaat, welke laatste, zoals hiervoor opgemerkt, méér dan evenredig met M toeneemt. Dit verklaart de stijging van het opnamerendement in dit gebied.

Bij hoge niveaus van fosfaatvoorziening zijn de variaties in de opgenomen hoeveelheid fosfaat niet meer een directe afspiegeling van de variaties in de hoeveelheid gemakkelijk opneembaar fosfaat, omdat hier het fosfaatopnemend vermogen van de planten in de beschikbare opnametijd met het toenemen van M steeds meer de beperkende factor bij de fosfaatopname wordt.

Hoewel mag worden aangenomen, dat de hoeveelheid gemakkelijk opneembaar fosfaat in de grond ook in dit gebied nog tenminste evenredig met M toeneemt is dus toch te verwachten, dat de fosfaatopnamecurve hier een met opklimmende waarden M afnemend opnamerendement tot uitdrukking brengt.

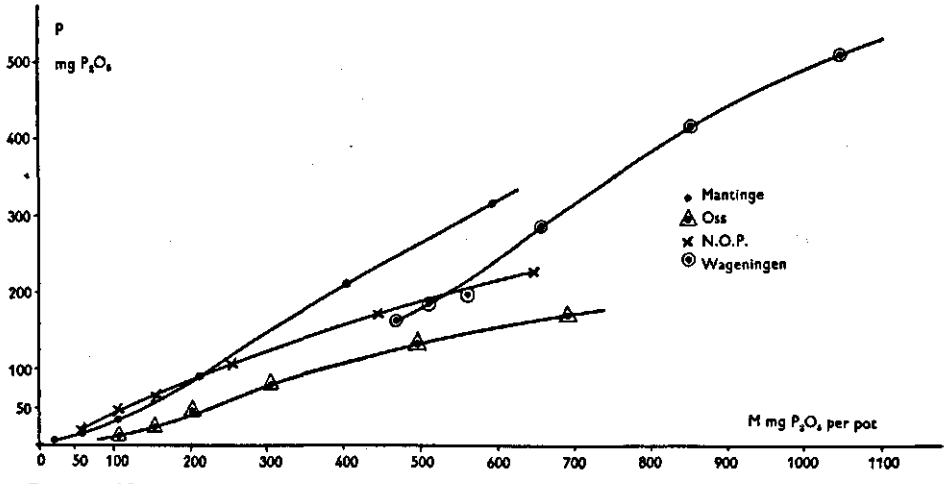
Proeven met de gronden Mantinge, N.O.P. en Wageningen

Experiment 3

Voor alle objecten van deze proeven bedraagt de hoeveelheid grond per pot 600 gram.

De fosfaatbemesting is op dezelfde wijze gevarieerd als bij de proefreeks met 600 g Oss-grond in experiment 2.

Grafiek 10 geeft het verband weer tussen de opgenomen hoeveelheid p fosfaat en de hoeveelheid M aan de reacties deelnemend fosfaat in de grond. Ter vergelijking is de curve voor de proefreeks met 600 g Oss-grond van experiment 2 in deze grafiek nogmaals weergegeven.



GRAFIEK 10

Het verband tussen M, de hoeveelheid aan de reacties deelnemend fosfaat in 600 gram van verschillende gronden per pot en de door de planten opgenomen hoeveelheid p fosfaat.

The relation between M, the quantity of reacting phosphate in 600 gram of various soil types and the quantity p of phosphate absorbed by the plants.

De curven voor de gronden Mantinge en Wageningen tonen in principe hetzelfde beeld als die voor de Oss-grond.

De Wageningen-grond is echter van nature zo rijk aan fosfaat, dat de curve hier bijna alleen betrekking heeft op het gebied met hoge tot zeer hoge niveaus van fosfaatvoorziening. Toch neemt ook hier het opnamerendement nog enigszins toe in het gebied van de lagere fosfaatbemestingstrappen.

Bij de N.O.P.-grond begint het opnamerendement echter reeds bij de laagste fosfaatbemestingstrap enigszins af te nemen. Indien het mogelijk zou zijn de curve voor deze grond te volgen tot waarden van M practisch gelijk aan 0, zou wellicht blijken, dat ook deze curve een – zij het klein – deel bevat met een stijgend opnamerendement, dat dan vanzelfsprekend zeer dicht bij de oorsprong

van het assenstelsel van de grafiek zou moeten liggen. De aard van het verband tussen de opgenomen hoeveelheid fosfaat en de waarde M behoeft voor deze grond, zo beschouwd, niet wezenlijk te verschillen van dat voor de andere proefgronden.

Vermoedelijk heeft de N.O.P.-grond reeds zonder fosfaatbemesting een relatief hoge waarde voor de verhouding fosfaat/fosfaatbindende bestanddelen, ondanks het lage gehalte (L = 9.5) aan fosfaat, dat aan de reacties in de grond deelneemt. Ook het gedrag van deze grond in experiment 1 wijst in deze richting, door de relatief hoge waarde van de term $\frac{x_{eq}}{R}$ 100 (tabel 2, hoofdstuk I).

Conclusies met betrekking tot het algemene beeld van de fosfaatopname

De grafieken 9 en 10 demonstreren, dat het verband tussen de opgenomen hoeveelheid fosfaat en de hoeveelheid aan de reacties deelnemend fosfaat voor alle in de experimenten 2 en 3 betrokken gronden geacht mag worden van dezelfde aard te zijn. De curven, die dit verband tot uitdrukking brengen, zijn in principe S-vormig. Van de „volledige" curve wordt een groter of kleiner deel waargenomen, onder meer afhankelijk van de waarden, waartussen de verhouding fosfaat/fosfaatbindende bestanddelen van de grond in de proeven varieert.

Bij de proeven met de gronden Oss en Mantinge ligt het variatiegebied van deze verhouding blijkbaar zo, dat een zeer groot deel van de „volledige" curve is waar te nemen.

De waarnemingen van de opgenomen hoeveelheden fosfaat van de proeven met Oss-grond zijn hierdoor goed bruikbaar voor de bestudering van het hierna besproken onderwerp.

De betrekking tussen de hoeveelheid van een grond met een bepaalde fosfaattoestand en de hoeveelheid door planten eruit opgenomen fosfaat

De fosfaattoestand en de hoeveelheid aan de reacties in de grond deelnemend fosfaat

Ter bestudering van dit onderwerp zijn de waarnemingen van de opgenomen hoeveelheden fosfaat van het experiment 2 met Oss-grond gerangschikt in reeksen met een voor elke reeks *karakteristieke fosfaattoestand van de grond.*

Daar bij dit experiment slechts één grondsoort is betrokken zijn de fosfaattoestanden van twee of meer objecten identiek, wanneer per 100 g grond evenveel fosfaat aan de reacties deelneemt, dus wanneer de waarde van de term $\frac{100}{g}$ M voor deze objecten gelijk is.

Binnen een reeks is de hoeveelheid M per pot aan de reacties deelnemend fosfaat dus *evenredig* met de gevarieerde hoeveelheid g grond per pot.

In tabel 18 zijn de proefreeksen gerangschikt naar opklimmende waarden $\frac{100}{g}$ M en de objecten binnen de reeksen naar opklimmende hoeveelheden grond per pot. Behalve de totale hoeveelheden p (= P – D) opgenomen fosfaat zijn ook vermeld de hoeveelheden $\frac{100}{g}$ p, dat zijn de per 100 g grond opgenomen hoeveelheden fosfaat.

TABEL 18. De hoeveelheid fosfaat opgenomen uit de totale hoeveelheid Oss-grond per pot of uit 100 g van die grond, bij gevarieerde fosfaattoestand en gevarieerde hoeveelheden grond per pot. (De getallen tussen haakjes zijn uit de grafieken 10 en 11 door interpolatie verkregen.)
The quantity of phosphate absorbed by the plants from the total quantity of Oss-soil in the pot or from 100 g of this soil at various phosphate levels and various quantities of soil per pot. (Figures between brackets have been obtained by interpolation in the graphs 10 and 11).

$\frac{100}{g}$ M mg P_2O_5 per 100 g grond (*soil*)	p mg P_2O_5 in totaal, per g gram grond opgenomen *total quantity absorbed by the plants*				$\frac{100}{g}$ p mg P_2O_5 opgenomen per 100 g grond *absorbed by the plants per 100 g soil*			
	g (= gram grond/*soil* per pot)							
	150	300	450	600	150	300	450	600
17.52	2.64 (2.58)	4.60 (5.15)	8.29 (7.74)	10.53 (10.31)	1.76 (1.72)	1.53 (1.72)	1.84 (1.72)	1.76 (1.72)
25.65	– (5.85)	– (11.7)	– (17.5)	23.36 (23.4)	– (3.9)	– (3.9)	– (3.9)	3.89 (3.9)
33.77	– (10.7)	– (21.3)	– (32.0)	45.45 (42.6)	– (7.1)	– (7.1)	– (7.1)	7.57 (7.1)
39.19	– (13.5)	– (27.0)	40.47 (40.5)	– (54.0)	– (9.0)	– (9.0)	8.99 (9.0)	– (9.0)
50.05	– (20.0)	40.03 (39.9)	– (59.8)	80.99 (79.8)	– (13.3)	13.43 (13.3)	– (13.3)	13.50 (13.3)
60.85	– (26.2)	– (52.5)	84.93 (78.8)	– (100)	– (17.5)	– (17.5)	18.88 (17.5)	– (16.7)
82.52	41.19 (41.3)	79.46 (79.5)	– (109.9)	132.0 (132)	27.50 (27.5)	26.50 (26.5)	– (24.4)	22.00 (22.0)
104.19	– (57.8)	– (103.5)	133.6 (133.0)	– (158.0)	– (38.5)	– (34.5)	29.68 (29.6)	– (26.4)
115.02	– (65.0)	– (115.8)	– (144.0)	169.3 (169.0)	– (43.3)	– (38.6)	– (32.0)	28.23 (28.2)
147.52	90.06 (90.0)	153.3 (153.0)	– (171?)	– (201?)	60.04 (60.3)	51.10 (51.0)	– (38.0?)	– (33.5?)
277.5	182.6 (?)				121.7 (?)			

De hoeveelheid fosfaat opgenomen per 100 g grond met een bepaalde fosfaattoestand

In grafiek 11 zijn de hoeveelheden per 100 g grond opgenomen fosfaat uitgezet tegen de hoeveelheden per 100 g grond aan de reacties deelnemend fosfaat.

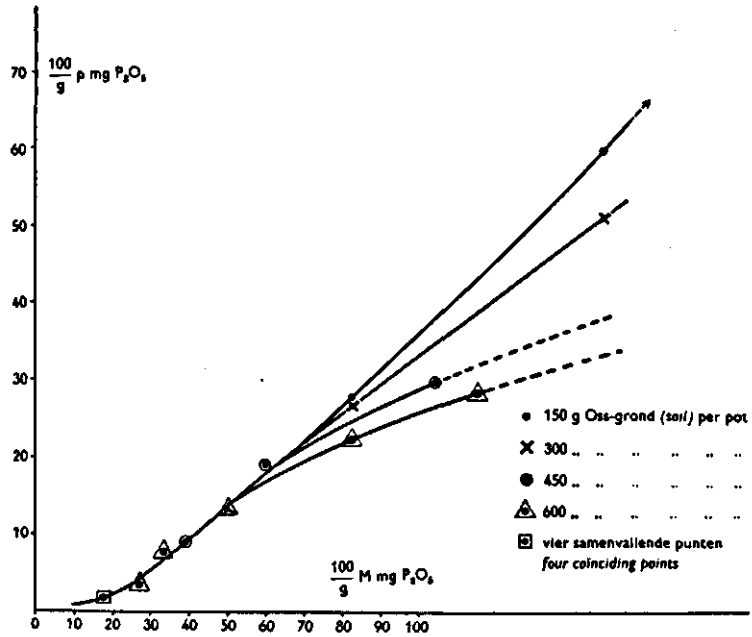
Voor een reeks, waarin *per 100 g grond* bij *alle* objecten *evenveel* fosfaat is opgenomen, vallen de punten voor deze objecten – met verschillende hoeveelheden grond per pot – uiteraard samen.

Een dergelijke reeks van objecten wordt dus door één punt in de grafiek vertegenwoordigd.

Indien dit voor een aantal reeksen met opeenvolgende fosfaattoestanden het geval is, vormen de punten voor de reeksen en dus ook die voor alle ertoe behorende objecten *één gemeenschappelijke curve.*

Omgekeerd geldt, dat wanneer de punten voor een aantal objecten met verschillende hoeveelheden grond van verschillende fosfaattoestanden één gemeenschappelijke curve vormen, deze objecten allen moeten behoren tot reeksen, waarin per 100 g grond een vaste, voor elke reeks karakteristieke, hoeveelheid fosfaat is opgenomen.

Hoewel een aantal fosfaattoestanden in experiment 2 elk slechts door één object zijn vertegenwoordigd, kunnen de betreffende waarnemingen dus toch – in combinatie met andere waarnemingen – worden gebruikt om na te gaan of de opgenomen hoeveelheid fosfaat al of niet identiek geacht mag worden met de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat.



GRAFIEK 11
Het verband tussen $\frac{100}{g}$ M – de hoeveelheid per 100 g Oss-grond aan de reacties deelnemend fosfaat – en de hoeveelheid $\frac{100}{g}$ p per 100 g grond opgenomen fosfaat.
The relation between $\frac{100}{g}$ M – the quantity of reacting phosphate per 100 g Oss soil – and the quantity $\frac{100}{g}$ p of phosphate absorbed by the plants per 100 g soil.

Grafiek 11 toont, dat zich inderdaad een variatiegebied van de fosfaattoestand voordoet, waarbinnen de punten voor alle objecten geacht mogen worden één gemeenschappelijke curve te vormen.

Dit gebiedt strekt zich uit van de laagste fosfaattoestand in de proef $\frac{100}{g}$ M = 17.5 voor de originele Oss-grond tot ongeveer $\frac{100}{g}$ M = 50 (mg P_2O_5 per 100 g grond).

Volgens in deze grafiek door interpolatie verkregen waarden zou uit 150, 300 en 450 g grond per pot nog tot een fosfaattoestand van ongeveer $\frac{100}{g}$ M = = 60, evenveel fosfaat per 100 g grond zijn opgenomen, namelijk ongeveer 17.5 mg P_2O_5.

Uit 600 g grond van deze fosfaattoestand zou per 100 g grond echter minder – ongeveer 16.7 mg P_2O_5 – zijn opgenomen.

Met verwijzing naar de eerder gegeven beschouwingen over dit onderwerp, kan dus voor dit variatiegebied van de fosfaattoestand tot aan een grens van ongeveer $\frac{100}{g}$ M = 60 de voor haverplanten reële hoeveelheid opneembaar fosfaat in de grond Q uit de opgenomen hoeveelheid fosfaat worden afgeleid.

Bij *hogere* fosfaattoestanden is per 100 g grond *minder* fosfaat opgenomen, naarmate de cultuurpot *méér grond* van een bepaalde fosfaattoestand bevat.

De curven in grafiek 11 gaande door de punten voor objecten met *eenzelfde hoeveelheid grond per pot* divergeren in dit gebied.

Hier wordt minder fosfaat opgenomen dan de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat als gevolg van de invloed van plantephysiologische factoren, die met het opklimmen van het niveau van de fosfaatvoorziening in toenemende mate beperkend zijn bij de fosfaatopname.

De toename van Q – de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat per 100 g grond – door fosfaatbemesting

Uit de gegevens in tabel 18 is af te leiden met welke waarde Q toeneemt door per 100 g grond bepaalde – in tabel 19 aangegeven – hoeveelheden fosfaat toe te dienen.

Tabel 19 vermeldt deze toename van Q, zowel in absolute waarde als in procenten van de per 100 g grond toegediende hoeveelheid fosfaat. Voor de fosfaattoestanden met hogere dan de in tabel 19 aangegeven waarden van $\frac{100}{g}$ M is Q niet uit de opgenomen hoeveelheid fosfaat te bepalen.

Q blijkt meer dan evenredig met de per 100 g grond toegediende hoeveelheid $\frac{100}{g}$ F fosfaat toe te nemen.

Bij een bemesting van 8.13 mg P_2O_5 per 100 g grond bedraagt de toename van Q 27.1% van de toegediende hoeveelheid fosfaat. Bij hogere fosfaatbemesting – tot 43.3 mg P_2O_5 per 100 g grond – is deze toename 33.2 tot 36.5%. Dus ongeveer een derde deel van de fosfaatmeststof draagt hier bij tot de toename van de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat.

Door vergelijking van Q met $\frac{100}{g}$ M krijgt men voor de verschillende fosfaattoestanden een indruk van het – vrij lage – percentage van de potentiële hoeveelheid opneembaar fosfaat, dat voor haverplanten de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat is.

Dit percentage varieert in het waargenomen gebied ongeveer tussen de waarden 10 en 29%.

TABEL 19. De potentiële en de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat per 100 g grond, respectievelijk $\frac{100}{g}$ M en Q.

The potential and the effective quantity of available phosphate per 100 g soil, $\frac{100}{g}$ M and Q respectively.

$\frac{100}{g}$ M mg P_2O_5 per 100 g grond *(soil)*	Bemesting *Application* $\frac{100}{g}$ F mg P_2O_5 per 100 g grond *(soil)*	Q mg P_2O_5 per 100 g grond *(soil)*	Toename van Q door fosfaatbemesting *Increase of Q at increasing phosphate applications*	Toename van Q in % van $\frac{100}{g}$ F *Increase of Q in % of $\frac{100}{g}$ F*	„Resterend fosfaat" *„Rest" phosphate* $\frac{100}{g}$ M – Q mg P_2O_5 per 100 g grond *(soil)*	Toename van $\frac{100}{g}$ M–Q door fosfaatbemesting *Increase of $\frac{100}{g}$ M–Q at increasing phosphate application*	Toename van $\frac{100}{g}$ M–Q in % van $\frac{100}{g}$ F *Increase of $\frac{100}{g}$ M–Q in % of $\frac{100}{g}$ F*
17.52	0	1.72	–	–	15.8	–	–
25.65	8.13	3.9	2.2	27.1	21.7	5.9	72.9
33.77	16.25	7.1	5.4	33.2	26.7	10.9	66.8
39.19	21.67	9.0	7.3	33.7	30.2	14.4	66.3
50.05	32.53	13.3	11.6	35.7	36.8	21.0	64.3
60.85	43.33	17.5	15.8	36.5	43.4	27.6	63.5

Het resterende, in de grond achtergebleven deel van de potentiële hoeveelheid opneembaar fosfaat

Van de totale potentiële hoeveelheid opneembaar fosfaat M is door de planten een hoeveelheid p fosfaat opgenomen, zodat per g gram grond (M – p) fosfaat achterblijft. Per 100 g grond blijft dus $\frac{100}{g}$ (M – p) fosfaat achter.

Voor het gebied waar de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat $\frac{g}{100}$ Q *volledig* is opgenomen is $\frac{g}{100}$ Q = p en blijft per 100 g grond ($\frac{100}{g}$ M – Q) fosfaat achter.

In tabel 19 zijn de waarden ($\frac{100}{g}$ M – Q) voor de verschillende fosfaattoestanden vermeld en bovendien de *toename* ervan door fosfaatbemesting, uitgedrukt zowel in absolute waarden als in procenten van de per 100 g grond toegediende hoeveelheid $\frac{100}{g}$ F fosfaat.

Deze – per 100 g grond – achtergebleven of „resterende" hoeveelheid fosfaat blijkt sterk toe te nemen met opklimmende fosfaatbemesting *per 100 g grond.*

De toename van de resterende hoeveelheid fosfaat per 100 g grond bij opklimmende fosfaatbemesting moet hier veroorzaakt zijn door het in *toenemende mate* reageren van de *grond* met het toegediende *fosfaat* en *niet* door variaties in plantephysiologische factoren.

Immers is ook in elk der proefreeksen met gevarieerde hoeveelheden grond met een *vaste* aanvangs-fosfaattoestand het niveau van de fosfaatvoorziening sterk verschillend en toch heeft de resterende hoeveelheid fosfaat per 100 g grond binnen elke reeks een *constante* waarde, wanneer de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat volledig is opgenomen.

Fosfaatfixatie tijdens de opnameperiode

Eerder werd gesteld, dat in alle gevallen waar de totale reële hoeveelheid opneembaar fosfaat werd opgenomen een stabiele toestand van schijnevenwicht

moet zijn ingetreden met een daarbij behorende – voor de betreffende plantensoort karakteristieke – fosfaatconcentratie z.

Uit het voorafgaande blijkt, dat in deze toestand van schijnevenwicht de hoeveelheid resterend fosfaat per 100 g grond, aangegeven door $(\frac{100}{g} M - Q)$ verschillend kan zijn, afhankelijk van de *aanvangs-fosfaattoestand* $\frac{100}{g} M$.

Bij eenzelfde fosfaatconcentratie z in de toestand van schijnevenwicht is de fosfaattoestand van de grond dus niet steeds tot eenzelfde waarde gedaald.

Een verklaring voor dit verschijnsel wordt gevonden door aan te nemen, dat een deel van het fosfaat, dat op het tijdstip van de toediening van de fosfaatmeststof nog aan de reacties deelnam, later, in de loop van de opname periode aan de reacties is onttrokken of, anders uitgedrukt, is *gefixeerd.*

Oppervlakkig bezien zou men geneigd zijn om de *toename* van de waarde $(\frac{100}{g} M - Q)$ met opklimmende fosfaatbemesting te identificeren als deze – per 100 g grond – gefixeerde hoeveelheid fosfaat. In het fixatieproces worden echter ook fosfaatbindende bestanddelen van de grond irreversibel gefixeerd en daardoor eveneens aan de reacties onttrokken. Door dit proces verandert een karakteristieke, op het fosfaatevenwicht van invloed zijnde, eigenschap van de grond, namelijk het gehalte aan fosfaatbindende bestanddelen welke aan de reacties kunnen deelnemen.

Naarmate meer fosfaat werd toegediend zal dit gehalte in de loop van de opnameperiode door fixatie tot een lagere waarde dalen. Een gegeven fosfaatconcentratie z zal bij schijnevenwicht door deze oorzaak met een *lager* gehalte aan *werkelijk* nog aan de reacties deelnemend fosfaat corresponderen, naarmate meer fosfaat aan de grond is toegediend.

Daarom kan de per 100 g grond gefixeerde hoeveelheid fosfaat een onbekende – voor de verschillende objecten variërende – waarde *hoger* zijn dan de *toename* van $(\frac{100}{g} M - Q)$, vermeld in tabel 19.

De opname van fosfaat en de productie van organische stof

Naarmate het wortelstelsel en de bovengrondse delen van de planten beter zijn ontwikkeld zal voor vergelijkbare physiologische stadia bij een gegeven fosfaatconcentratie van de bodemoplossing in het algemeen een grotere hoeveelheid fosfaat per tijdseenheid kunnen worden opgenomen.

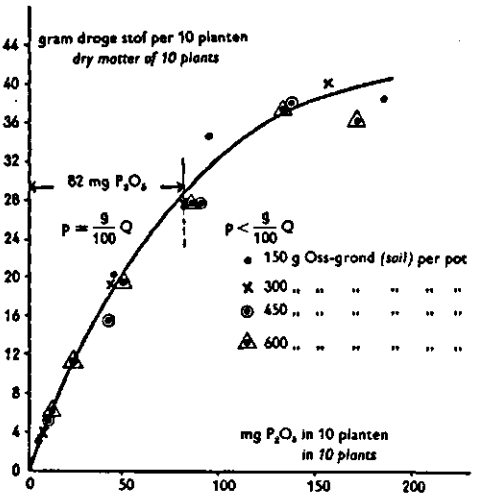
Anders uitgedrukt: het *actuele fosfaatopnemend vermogen* van de planten zal dan groter zijn.

In gevallen, dat de fosfaatvoorziening zelf de belangrijkste beperkende factor is bij de *ontwikkeling van de planten,* zal dit actuele fosfaatopnemend vermogen dus *toenemen* en min of meer gelijke tred houden met de toename van de beschikbare reële hoeveelheid opneembaar fosfaat $\frac{g}{100} Q$ in de grond. Hierdoor is het mogelijk dat de fosfaatvoorziening in een vrij groot variatiegebied van $\frac{g}{100} Q$ ook de beperkende factor is bij de *fosfaatopname.*

Uit de waarnemingen zou dan moeten blijken, dat de grenzen van dit varia-

tiegebied bij benadering corresponderen met die van het gebied, waar verschillen in de opgenomen hoeveelheid fosfaat nog een grote invloed hebben op de ontwikkeling van de planten en dus op de productie van organische stof.

Dat dit inderdaad het geval is, blijkt uit grafiek 12, waarin de totale hoeveelheid fosfaat in de planten (zaden + stro) is uitgezet tegen de hoeveelheid droge stof.



GRAFIEK 12
Het verband tussen de hoeveelheid droge stof en de hoeveelheid fosfaat in de planten.
The relation between the quantity of dry matter and the quantity of phosphate in the plants.

De grens van het gebied waar volgens grafiek 11 bij de objecten met 600 g Oss-grond nog juist de totale reële hoeveelheid opneembaar fosfaat is opgenomen ligt ongeveer bij een *totale* hoeveelheid fosfaat in de 10 planten van ($6 \times 13.3 + 2.4 =$) ruim 82 mg P_2O_5.

Grafiek 12 toont, dat deze – hierin aangegeven – grens ligt in het overgangsgebied waar de curve afbuigt en waar dus de invloed van verschillen in de opgenomen hoeveelheid fosfaat op de productie van organische stof sterk afneemt.

Zowel de hoeveelheid droge stof als het actuele fosfaatopnemend vermogen van de planten naderen hier tot hun maximum-waarde voor de gegeven omstandigheden. Het is daarom niet onwaarschijnlijk dat er – althans voor dit controleerbare geval – een directe samenhang tussen de genoemde grootheden bestaat.

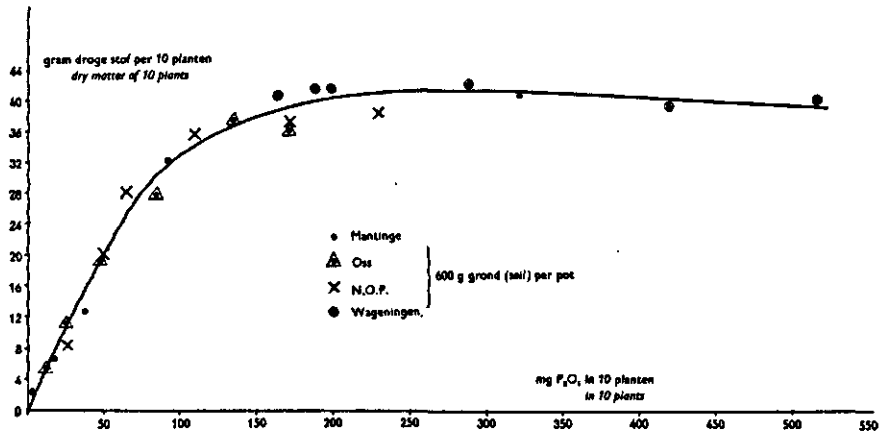
Er kan veel meer fosfaat worden opgenomen dan in het genoemde overgangsgebied gedaan is, doch de opgenomen hoeveelheid vertegenwoordigt dan een, met het verder opklimmen van het fosfaatvoorzieningsniveau, *afnemend percentage* van de beschikbare reële hoeveelheid opneembaar fosfaat.

Uit grafiek 12 blijkt voorts, dat de punten voor de objecten van de proef met Oss-grond bij benadering één curve vormen.

Grafiek 13, die het verband tussen dezelfde grootheden als die in grafiek 12 weergeeft voor de proeven met de gronden Mantinge, N.O.P. en Wageningen en ter vergelijking nogmaals de curve voor de proefreeks met 600 g Oss-grond, toont, dat de punten voor de objecten van al deze proefgronden bij benadering in één algemeen geldend verband passen.

Tot een hoeveelheid fosfaat in 10 planten van ongeveer 50 mg P_2O_5 en een hoeveelheid droge stof van ongeveer 20 g zijn deze grootheden vrijwel evenredig. De evenredigheidsfactor kan worden uitgedrukt in een fosfaatgehalte

van de droge stof van ongeveer 0.25% P_2O_5 (gewogen gemiddelde van het gehalte van zaden en stro).



GRAFIEK 13
Het verband tussen de hoeveelheid droge stof en de hoeveelheid fosfaat in de planten.
The relation between the quantity of dry matter and the quantity of phosphate in the plants.

Boven deze grens neemt het fosfaatgehalte aanmerkelijk toe met de hoeveelheid fosfaat in de planten.

Het is mogelijk, dat ook voor de proefgronden Mantinge, N.O.P. en Wageningen deze hoeveelheid fosfaat in de planten correspondeert met de bovengrens van het variatiegebied van M, waarin de opgenomen hoeveelheid fosfaat identiek is met de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat in de grond.

Een dergelijk gebied kan echter alleen dàn bestaan als naast een armelijke fosfaatvoorziening geen enkele andere variërende factor beperkend is bij de fosfaatopname.

Ter controle of dit voor een bepaalde grond onder bepaalde omstandigheden het geval is, zouden toch weer proeven moeten worden uitgevoerd, waarbij, evenals bij die met de Oss-grond, zowel de hoeveelheid grond als de fosfaattoestand ervan zouden zijn gevarieerd.

B. Fosfaatonttrekking aan grond met behulp van ionenuitwisselaars

Is de – voor een bepaalde plantensoort – reële hoeveelheid opneembaar fosfaat door laboratoriumonderzoek van de grond te bepalen?

Is eenmaal bekend bij welke – zeer lage – fosfaatconcentratie z van de bodemoplossing een bepaalde soort plant juist geen fosfaat meer kan opnemen, dan zou de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat (per 100 g grond) in principe ook bepaald kunnen worden door met behulp van een anionenuitwisselaar fosfaat aan de grond te onttrekken tot een bij deze fosfaatconcentratie z van de bodemoplossing behorende stabiele toestand van schijnevenwicht is bereikt.

Oppervlakkig beschouwd zou het gestelde doel kunnen worden bereikt wanneer:

1. de natuurlijke toestand van de grond in de proef op essentiële punten gehandhaafd zou blijven.

2. de verhouding van de uitwisselcapaciteit van de anionenuitwisselaar tot de hoeveelheid grond zo zou worden gekozen, dat juist bij de fosfaatconcentratie z een toestand van schijnevenwicht intreedt.
(Door interpolatie in een reeks waarin deze verhouding is gevarieerd, zou de hoeveelheid fosfaat, die bij een schijnevenwichtstoestand met de fosfaatconcentratie z zou zijn onttrokken kunnen worden vastgesteld).

Er zou dan echter – onder meer – nog geen rekening gehouden zijn met het feit dat planten, behalve fosfaat, ook andere bestanddelen – waaronder kationen – aan de grond onttrekken en dat de toestand van schijnevenwicht mede door het gehalte van de grond aan deze bestanddelen – voor zover deelnemend aan de reacties – wordt beïnvloed.

Zou men bij het onttrekken van fosfaat aan grond uitsluitend een anionenuitwisselaar gebruiken, dan zouden er dus geen kationen aan de grond worden onttrokken en zou dit een van de oorzaken kunnen zijn, dat bij *eenzelfde* fosfaatconcentratie z de toestanden van schijnevenwicht in de cultuurproeven en in de laboratoriumproeven niet identiek zijn.

Hoewel het specifiek ionen-selecterend mechanisme van plantewortels door ionenuitwisselaars uiteraard niet is te vervangen, zou, om het hierboven genoemde effect toch enigszins te compenseren, een mengsel van een anionen- en een kationenuitwisselaar kunnen worden gebruikt.

Doch ook om andere redenen kan niet worden verwacht, dat de respectievelijke toestanden van schijnevenwicht identiek zouden zijn. Verschillen hierin zouden bijvoorbeeld ook kunnen worden veroorzaakt door de invloed van koolzuur, dat bij de ademhaling van de wortels wordt geproduceerd en door de in het algemeen veel langere duur van de onttrekkingsperiode in cultuurproeven vergeleken met die in laboratoriumproeven.

Bovendien voert men kunstmatig een mogelijke oorzaak voor het optreden van verschillen in, door de grond te onderzoeken in een grondsuspensie, waarbij men om practische redenen de vloeistof/grond-verhouding meestal veel ruimer moet maken dan die bij grond in de natuurlijke toestand.

Het spreekt vanzelf dat, wanneer de toestand van schijnevenwicht, die in dit soort laboratoriumproeven wordt bereikt, niet identiek is met die in cultuurproeven aan het eind van de opname-periode, de respectievelijke hoeveelheden fosfaat, die per 100 g grond zijn onttrokken, ook principieel verschillend kunnen zijn.

De door ionenuitwisselaars onttrokken hoeveelheid fosfaat zal dus, afhankelijk van de invloed van genoemde en eventuele andere factoren op de toestand van schijnevenwicht, slechts een min of meer benaderende waarde voor de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat zijn.

Fosfaatextractie met ionenuitwisselaars zou alleen zin hebben, wanneer zou blijken dat het „storend" effect van deze factoren in het algemeen of voor bepaalde grondsoorten en proefomstandigheden slechts gering is.

Een proef met ionenuitwisselaars – Experiment 8

Fundamenteel onderzoek naar het verloop van de fosfaatonttrekking aan grond door ionenuitwisselaars werd gedaan door AMER en medewerkers (1955). Dit verloop blijkt wiskundig op analoge wijze te kunnen worden beschreven als dat van de uitwisseling van fosfaationen tussen oplossing en vaste fase van een grondsuspensie, zoals in hoofdstuk I van dit proefschrift is gedaan.

Principe

In de volgende proef is met een mengsel van een anionen- en een kationenuitwisselaar (kunstharsen) aan waterige suspensies van de Oss-grond bij verschillende fosfaattoestanden fosfaat onttrokken.

Door de hoeveelheid van het mengsel van ionenuitwisselaars vrij groot te nemen en deze hoeveelheid ongeveer evenredig met de aan de reacties deelnemende hoeveelheid fosfaat in de grond te variëren werd getracht de verschillen in de verzadigingsgraad van de uitwisselaars aan het einde van de proef zo gering mogelijk te doen zijn.

Dit werd gedaan opdat de fosfaatconcentraties van de oplossingen, voor de objecten met onderling verschillende hoeveelheden aan de reacties deelnemend fosfaat, aan het einde van de proef in de toestand van schijnevenwicht dan zo goed mogelijk gelijk zouden zijn.

Er werd bij deze eenvoudig opgezette, ter oriëntering uitgevoerde proef nog niet naar gestreefd, dat de fosfaatconcentraties van de oplossingen aan het eind van de proef tot een vooraf bepaalde waarde (z) zouden zijn gedaald.

Door toepassing van hoge, met de fosfaathoeveelheid opklimmende, uitwisselcapaciteiten van de kunstharsen, werd getracht de fosfaatconcentratie aan het einde van de proef tot een zo laag mogelijke waarde te doen dalen.

De hoeveelheden fosfaat, die per 100 g Oss-grond bij verschillende fosfaattoestanden door het mengsel van ionenuitwisselaars zijn onttrokken, zijn vergeleken met de in cultuurproeven bepaalde referentie-waarden Q voor overeenkomende aanvangs-fosfaattoestanden van de grond.

Proefopzet

De grond werd vooraf met water over een draadzeef met 250 μ maaswijdte gespoeld.

Aan hoeveelheden grond van de fractie < 250 μ, corresponderend met 10 g originele Oss-grond, werden monocalciumfosfaatoplossingen toegevoegd in een volume van 100 ml met fosfaathoeveelheden van 0 – 1.98 – 3.96 – 5.94 – 7.92 en 15.84 mg P_2O_5.

Daar de Oss-grond een L-waarde heeft van 17.52 mg P_2O_5, namen in deze proefreeks *per 100 g grond* in totaal aan de reacties deel: 17.5 – 37.3 – 57.1 – 76.9 – 96.7 en 175.9 mg P_2O_5.

(De hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat in de fracties > 250 μ is verwaarloosd.)

De suspensies werden gedurende vier dagen bij kamertemperatuur gewenteld met een snelheid van ongeveer 10 omwentelingen per minuut. Daarna werd een kunstharsenmengsel van gelijke gewichtsdelen Dowex-2 (anionenuitwisselaar) en Dowex-50 (kationenuitwisselaar), respectievelijk bezet met OH^- en H^+, aan de suspensies toegevoegd. Opdat grond- en kunstharsdeeltjes aan het eind van de proef zouden kunnen worden gescheiden, zijn alleen kunstharsdeeltjes > 250 μ gebruikt. In de aangegeven volgorde van de objecten werd aan de suspensies 1, 2, 3, 4, 5 en 9 gram vochtig uitgelekt kunstharsenmengsel toegediend.

Na nogmaals vier dagen wentelen werden de suspensies over een zeef met 250 μ maaswijdte gespoeld en de kunstharsdeeltjes op de zeef met water van resterende gronddeeltjes ontdaan.

Het aan de kunsthars gebonden fosfaat werd door percolatie met een 5%

NaOH-oplossing vrijgemaakt. Na neutraliseren met zwavelzuur werd het fosfaat in de verkregen oplossing kolorimetrisch bepaald volgens de in appendix II beschreven molybdeen-blauw-methode.

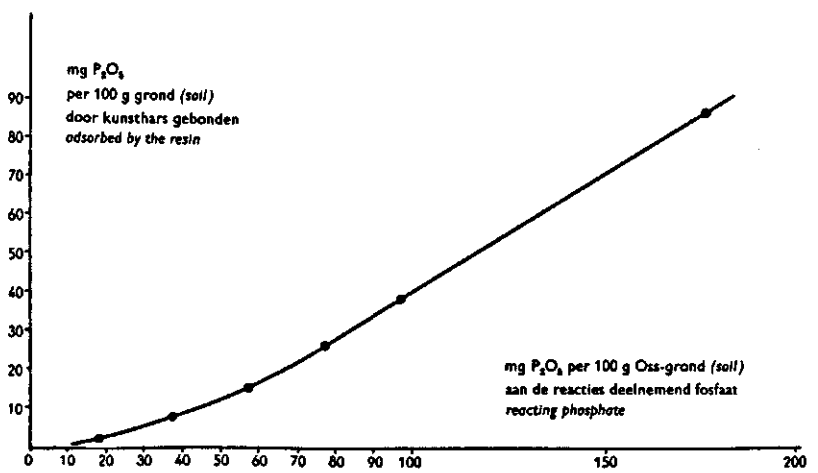
Resultaten

In tabel 20 zijn de hoeveelheden fosfaat vermeld, die per 100 g grond door de kunsthars werden gebonden en tevens de pH-waarden van de suspensies nà scheiding van de kunsthars.

TABEL 20. Hoeveelheden fosfaat, door kunsthars per 100 g Oss-grond bij gevarieerde fosfaattoestand onttrokken.
Quantities of phosphate adsorbed by the resin per 100 g Oss-soil at various phosphate levels.

Gram kunstharsenmengsel *Grams of the resin mixture*	mg P_2O_5 aan reacties deelnemend per 100 g grond *participating in the reactions per 100 g soil*	mg P_2O_5 door kunsthars gebonden per 100 g grond *adsorbed by the resin per 100 g soil*	pH van de suspensies *of the suspensions*
1	17.5	1.04	5.87
2	37.3	6.96	5.64
3	57.1	14.50	5.56
4	76.9	25.9	5.40
5	96.7	37.8	5.38
9	175.9	86.8	5.08

Grafiek 14 geeft het verband weer tussen de hoeveelheden aan de reacties deelnemend fosfaat in de suspensies en de door kunsthars onttrokken hoeveelheden fosfaat.



GRAFIEK 14
Het verband tussen de hoeveelheid aan de reacties in de Oss-grond deelnemend fosfaat en de hoeveelheid door kunsthars gebonden fosfaat, uitgedrukt per 100 g grond.
The relation between the quantity of reacting phosphate in the Oss soil and the quantity of phosphate adsorbed by the resin, expressed per 100 g soil.

De hoeveelheid aan de grond onttrokken fosfaat blijkt *meer* dan evenredig met de totale hoeveelheid aan de reacties deelnemend fosfaat toe te nemen.

Dezelfde tendens werd waargenomen bij het verband tussen de Q-waarden en het aan de reacties deelnemend fosfaat in de cultuurproeven (grafiek 11).

Vergelijking van het door ionen uitwisselaars aan de grond onttrokken fosfaat met de Q-waarden

Tabel 21 vermeldt de Q-waarden voor verschillende fosfaattoestanden van de Oss-grond en de – door interpolatie in grafiek 14 afgelezen – hoeveelheden fosfaat, die bij overeenkomende fosfaattoestanden per 100 g grond door de kunsthars zouden zijn onttrokken.

TABEL 21. Q-waarden en hoeveelheden fosfaat per 100 g Oss-grond door kunsthars onttrokken.
Q-values and quantities of phosphate adsorbed by the resin per 100 g Oss-soil.

mg P_2O_5 aan de reacties deelnemend per 100 g Oss-grond *participating in the reactions per 100 g Oss-soil*	mg P_2O_5 door kunsthars onttrokken per 100 g grond *adsorbed by the resin per 100 g soil*	Q-waarde/*Q-value* mg P_2O_5 per 100 g grond (*soil*)
17.5	1.04	1.72
25.7	3.0	3.9
33.8	5.9	7.1
39.2	7.2	9.0
50.0	11.3	13.3
60.9	16.5	17.5

De hoeveelheden fosfaat, die per 100 g grond door de kunsthars zijn onttrokken, blijken hier slechts weinig te verschillen van de ermee vergelijkbare Q-waarden.

De mate van overeenstemming tussen de vergeleken grootheden is veel hoger dan redelijkerwijs op grond van de hieraan voorafgaande beschouwingen verwacht had mogen worden.

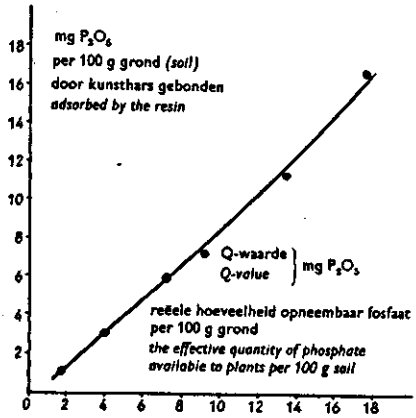
Min of meer toevallig kan de keuze van de proefomstandigheden hiertoe hebben bijgedragen.

Het is echter ook mogelijk, dat de hoeveelheid fosfaat, die door planten of door ionenuitwisselaars aan de grond kan worden onttrokken, hier zó overwegend door de sterk fosfaat-fixerende eigenschappen van de grond is bepaald, dat de invloed van verschillen in de proefomstandigheden, onder meer veroorzaakt door de koolzuurproductie van de wortels, door verschillen in de vloeistof/grond-verhouding en door die in de onttrekkingstijd, daarbij vergeleken van ondergeschikt belang zijn geweest.

Wellicht hebben juist dezelfde eigenschappen van de Oss-grond het mogelijk gemaakt, dat van deze grond Q-waarden konden worden bepaald in de cultuurproeven!

Grafiek 15 toont de nauwe samenhang tussen de in tabel 21 vermelde grootheden. De door kunsthars per 100 g grond onttrokken hoeveelheid fosfaat neemt bij opklimmende fosfaattoestand in een ruim variatiegebied daarvan vrijwel gelijk met de Q-waarde toe.

GRAFIEK 15
Het verband tussen de Q-waarde en de door kunsthars onttrokken hoeveelheid fosfaat per 100 g Oss-grond bij verschillende fosfaattoestanden.
The relation between the Q value and the quantity of phosphate adsorbed by the resin per 100 g Oss soil of various phosphate levels.



Conclusie en nabeschouwing

Onder bepaalde – blijkbaar bij deze grond en in deze proeven verwezenlijkte – omstandigheden blijkt het mogelijk te zijn om door extractie met kunstharsen een vrij goede benaderende waarde voor de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat in de grond te bepalen.

Uiteraard laat het resultaat van proeven met één plantensoort en één grondsoort niet toe hieraan vèrstrekkende conclusies te verbinden.

Van de overige proefgronden konden geen Q-waarden worden bepaald, alleen reeds wegens de voor dit doel niet geschikte proefopzet. Door het ontbreken van de referentiewaarden Q had het geen zin om met deze gronden eveneens proeven met ionenuitwisselaars uit te voeren.

Bij voortzetting van het onderzoek in deze richting dient in cultuurproeven met een groot aantal grondsoorten en ook met verschillende soorten planten te worden nagegaan of steeds Q-waarden bepaald kunnen worden volgens de eerder aangegeven methode en zo niet, welke oorzaken hiervoor dan zouden kunnen bestaan.

Daarnaast is het dan noodzakelijk de methode van fosfaatonttrekking aan grond met behulp van ionenuitwisselaars aan een nader onderzoek te onderwerpen.

Hoe moeten de proefopzet en de omstandigheden in deze laboratoriumproeven zijn, opdat een toestand van schijnevenwicht in de grond wordt bereikt, die zo goed mogelijk overeenstemt met – of een vaste betrekking heeft tot – die in cultuurproeven aan het eind van de opnameperiode, wanneer de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat volledig is opgenomen?

Voor de beantwoording van deze vraag is het nodig in beide systemen de belangrijkste factoren te kennen, die de toestand van schijnevenwicht bepalen. Eerst dan kan hiermee zo goed mogelijk rekening worden gehouden bij de opzet van de proeven en bij de keuze van de omstandigheden.

APPENDIX I

ONDERZOEK NAAR DE INVLOED VAN DE RADIOACTIEVE STRALING VAN ^{32}P OP DE VORMING VAN ORGANISCHE STOF EN OP DE OPNAME VAN FOSFAAT DOOR HAVERPLANTEN - EXPERIMENT 9

Bij de in hoofdstuk II en III beschreven cultuurproeven zijn de potvullingen *uniform voorzien van 50 μC* ^{32}P.

Een eventuele storende invloed van de straling van deze ^{32}P-dosis op de ontwikkeling van de plant en de opname van fosfaat, zal op de L-waarde van de gronden weinig invloed gehad kunnen hebben, aangezien zelfs bij aanzienlijke verschillen in opnamerendementen geen significante verschillen in L-waarde van de grond konden worden vastgesteld (zie hoofdstuk II).

De fosfaatopname door de planten (behandeld in hoofdstuk III) kan door een storende invloed van de straling van ^{32}P echter geheel veranderen.

Ter controle werd een cultuurproef uitgevoerd, waarin uitsluitend de ^{32}P-dosis over een ruim gebied werd gevarieerd.

Samenstelling der potvullingen: 600 g Mantinge-grond + 1757 g kwartszand.

Fosfaatbemesting: alle objecten ontvingen, in oplossing toegediend, 390 mg P_2O_5 monocalciumfosfaat.

^{32}P-dosis: 0 – 25 – 50 – 100 – 200 – 500 en 1000 μC per pot op 26 april, de dag waarop de zaden in de grond werden gebracht.

Deze hoeveelheden ^{32}P werden afzonderlijk toegediend in verschillend volume van een oplossing, die per 100 ml 1000 μC ^{32}P bevatte op bovengenoemde datum.

De overige voorzieningen waren gelijk aan die voor de eerder beschreven cultuurproeven.

De ontwikkeling van de planten

Gedurende het eerste gedeelte van de ontwikkeling der haverplanten tot aan het uitkomen van het vijfde blad waren uiterlijk geen verschillen in ontwikkeling der planten waar te nemen.

De bladeren no 5 tot en met 8 bleken zich bij de hogere ^{32}P-niveaus echter belangrijk minder goed te ontwikkelen.

De foto's 1 en 2, op dezelfde dag genomen, tonen de top van de planten met het 8ste blad, in potten waar géén en waar 1000 μC ^{32}P aan is toegediend.

Door de hoge radioactiviteit zijn ook de lengtegroei der planten – zie foto 3 – en de aanleg der korrels ongunstig beïnvloed. De pluimen bevatten als gevolg daarvan aanzienlijk minder korrels. Eenmaal gevormde korrels ontwikkelden zich uiterlijk verder normaal.

In het laatste gedeelte van het groeiseizoen vond een sterke uitstoeling plaats bij planten met hoge radioactiviteit.

Bij de verwerking der planten voor het onderzoek werden de nog groene scheuten bij het stro van de andere planten gevoegd. Hieraan is toe te schrijven, dat de droge stofopbrengsten van stro en vooral de hoeveelheden in het stro

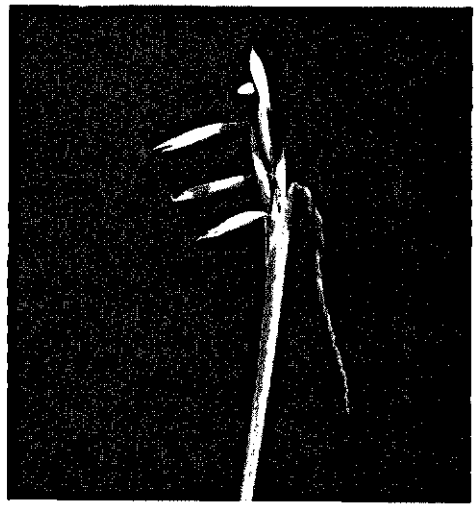


FOTO 1
Invloed van radioactieve straling van een dosis van 1000 μC ^{32}P – bij de aanvang van de proef – op de ontwikkeling van haver.
The effect of radioactive radiation of 1000 μC ^{32}P applied at the beginning of the experiment on the development of oats.

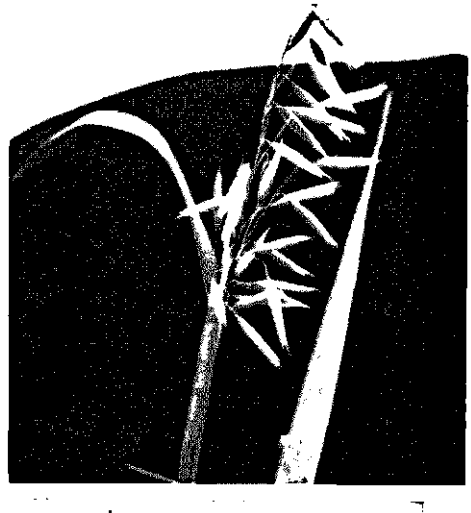


FOTO 2
Ontwikkeling van haver zonder radioactieve straling, op hetzelfde tijdstip als bij foto 1.
Oats the same stage of development when radioactive radiation is absent.

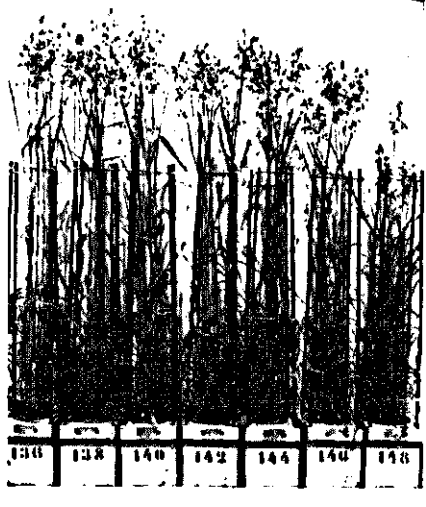


FOTO 3
Invloed van radioactieve straling van gevarieerde doses ^{32}P.
Van links naar rechts: 0 – 25 – 50 – 100 – 200 – 500 – 1000 μC ^{32}P toegediend bij de aanvang van de proef.
The effect of radioactive radiation of various levels of ^{32}P.
From left to right 0 – 25 – 50 – 100 – 200 – 500 – 1000 μC ^{32}P applied at the beginning of the experiment.

opgenomen fosfaat bij het object 1000 μC ^{32}P hoger zijn dan bij het object 500 μC ^{32}P, waarbij deze uitstoeling niet optrad (zie tabel 22).

Productie van droge stof en fosfaatopname

Tabel 22 vermeldt de producties aan droge stof en de hoeveelheden opgenomen fosfaat, gespecificeerd naar korrels en stro.

De vermelde waarden zijn steeds gemiddelden van twee waarnemingen. Voor de originele waarnemingen zij verwezen naar tabel 31, appendix IV.

TABEL 22. Opbrengst aan droge stof en hoeveelheid opgenomen fosfaat bij gevarieerde ^{32}P-dosis.
The production of dry matter and the quantity of phosphate absorbed by the plants for different ^{32}P levels.

Dosis μC ^{32}P per pot	g droge stof per 10 planten *dry matter of 10 plants*			mg P_2O_5 opgenomen per 10 planten *absorbed by 10 plants*		
	korrels *grains*	stro *straw*	korrels + stro *total*	korrels *grains*	stro *straw*	korrels + stro *total*
0	17.90	20.80	38.70	160.55	49.23	209.78
25	18.17	19.99	38.16	161.25	55.03	216.28
50	17.53	20.59	38.11	154.00	58.55	212.55
100	17.81	20.72	38.53	164.25	54.95	219.20
200	18.64	20.88	39.52	164.90	59.85	224.75
500	16.98	20.96	37.94	158.10	57.40	215.50
1000	10.07	23.51	33.58	121.90	105.15	227.05

In het variatiegebied van 0 tot 200 μC ^{32}P ondervindt noch de productie, van droge stof noch de opname van fosfaat enige invloed van betekenis van de radioactieve straling.

Daar de potvullingen hier, afgezien van de verschillende ^{32}P-dosis, onderling identiek zijn, kan uit de nagenoeg constante hoeveelheid opgenomen fosfaat reeds worden afgeleid, dat het opnamerendement binnen de variatiegrenzen van de proef niet wordt beïnvloed door de radioactieve straling.

Dit blijkt eveneens uit tabel 23, waarin de opnamerendementen van het meststoffosfaat, bepaald door radioactiviteitsmetingen, zijn vermeld.

TABLE 23. Opnamerendement van het mestoffosfaat bij gevarieerde ^{32}P-dosis.
Fraction of the fertilizer phosphate absorbed by the plants for different ^{32}P levels.

Dosis ^{32}P μC per pot	r/R Opname rendement van het meststoffosfaat *Fraction of the fertilizer phosphate absorbed by the plants*
25	0.58 *)
50	0.53
100	0.53
200	0.55
500	0.51
1000	0.53

*) ^{32}P werd hier met een maatpipet toegediend in een volume van 2.5 ml. Het berekende, enigszins afwijkende, hogere opnamerendement kan hier een gevolg zijn van onnauwkeurigheid van de dosering van ^{32}P.

Uit het gemiddelde opnamerendement (0.538), de toegevoegde hoeveelheid fosfaat (390 mg P_2O_5) en – met weglating van het object zonder ^{32}P – de gemiddelde hoeveelheid opgenomen fosfaat (215.24 mg P_2O_5) is een L-waarde berekend van 1.72 mg P_2O_5 per 100 g grond. Deze uitkomst verschilt slechts weinig van de eerder, in hoofdstuk II, voor de Mantinge-grond berekende waarde: 1.85 mg P_2O_5 per 100 g grond.

Conclusie

De radioactieve straling van de voor alle overige proeven uniforme dosis van 50 μC ^{32}P per pot, blijft ver beneden de grens waar storende effecten gaan optreden.

Wellicht zou een hogere ^{32}P-dosis, bijvoorbeeld 100 of 200 μC ^{32}P per pot, achteraf beschouwd, voor de overige proeven wenselijker zijn geweest, daar de radioactiviteiten van een deel der stromonsters vrij laag waren en daardoor moeilijkheden opleverden bij de metingen.

APPENDIX II

PRINCIPES EN TECHNIEK VAN DE BEPALINGEN

A. De radioactiviteitsmeting

Desintegratie van instabiele isotopen is een statistisch verlopend proces. Het gemiddeld aantal desintegraties per tijdseenheid is recht evenredig met de hoeveelheid van een bepaalde isotoop.

Elke desintegratie gaat gepaard met uitzending van radioactieve straling, met een voor de betreffende isotoop karakteristieke energiewaarde- of energiewaarde-verdeling.

Het aantal stralingseenheden, per tijdseenheid uitgezonden door een preparaat van een bekende radioactieve isotoop is – omgekeerd – een maat voor het aantal desintegraties per tijdseenheid en dus ook voor de hoeveelheid, die van de onderhavige isotoop in het preparaat aanwezig is.

Door verschillende oorzaken dringt doorgaans slechts een fractie van de in totaal door een preparaat uitgezonden straling in de telbuis van de meetapparatuur door. Geschiedt de meting van een reeks preparaten onder identieke voorwaarden, dan zal dit steeds éénzelfde fractie van de totale stralingsintensiteit zijn.

Voorbeeld:

In een preparaat, dat W mg van de radioactieve isotoop bevat, vinden I desintegraties per minuut plaats.

Door het meetapparaat worden N aanslagen per minuut geregistreerd. Door toepassing van bepaalde, nader te bespreken, correcties, wordt hieruit een waarde R (gecorrigeerd aantal aanslagen per minuut) berekend, die numeriek het α gedeelte van I bedraagt.

Dus: $R = \alpha I$.

Voor een ander preparaat, dat w mg van dezelfde isotoop bevat en waarin i desintegraties per minuut plaatsvinden, wordt, onder identieke voorwaarden gemeten, een gecorrigeerd aantal van r aanslagen per minuut uit de meetwaarde n berekend.

Hier is: $r = \alpha i$.

Nu is: $\frac{w}{W} = \frac{i}{I} = \frac{r/\alpha}{R/\alpha} = \frac{r}{R}$.

In woorden:

De verhouding van de gecorrigeerde aantallen aanslagen per minuut: $\frac{r}{R}$ is gelijk aan de verhouding van de hoeveelheden van de radioactieve isotoop: $\frac{w}{W}$, die in de preparaten aanwezig zijn, indien de activiteitsmetingen onder identieke voorwaarden werden uitgevoerd en de meetwaarden op de juiste wijze werden gecorrigeerd.

Voor de meeste toepassingen bij het onderzoek is de bepaling van de *verhouding* $\frac{w}{W}$, verkregen door meting van de radioactiviteiten r en R, voldoende om de vereiste berekeningen te kunnen uitvoeren.

De techniek van de radioactiviteitsmeting dient alle voorzorgen te omvatten om de meetvoorwaarden nauwkeurig gelijk te doen zijn voor een reeks onderling samenhangende waarnemingen.

Meetvoorwaarden

Daar de activiteitsmetingen alle met een vloeistoftelbuis werden verricht, zullen alleen de hiervoor van belang zijnde meetvoorwaarden worden besproken.

De meetvoorwaarden kunnen worden onderscheiden in groepen verband houdend met:

1. *de eigenschappen van het preparaat*, in dit geval de *meetvloeistof*. Wanneer een gegeven vloeistoftelbuis steeds tot een vast niveau wordt gevuld, is de enige van belang zijnde variatiemogelijkheid, samenhangend met eigenschappen van het preparaat, het *soortelijk gewicht* van de meetvloeistof.

Voor een gegeven isotoop bepaalt hier het soortgelijk gewicht de mate, waarin de straling door de meetvloeistof wordt geabsorbeerd: de zogenaamde *zelfabsorptie*.

De samenhang tussen soortelijk gewicht en mate van zelfabsorptie wordt empirisch voor de gebruikte isotoop vastgesteld.

De meetwaarden voor een reeks onderling samenhangende waarnemingen dienen zo nodig te worden gecorrigeerd tot waarden voor éénzelfde soortelijk gewicht van de meetvloeistof.

2. *de geometrie*, dat wil zeggen de opstelling van de meetvloeistof ten opzichte van de ionisatieruimte van de telbuis.

De geometrie is bij een vloeistoftelbuis volkomen gefixeerd, hetgeen een groot voordeel mag worden genoemd in vergelijking met de meting van vaste preparaten, met een „venster"-telbuis.

3. *de eigenschappen van de telbuis en de aangelegde spanning.*

Voor een gegeven telbuis met een bepaalde voorgeschakelde weerstand, wordt de gevoeligheid bepaald door de aangelegde spanning.

De gunstigste werkspanning wordt afgeleid uit een *plateau-meting*. De meetwaarden van een radioactief preparaat worden daartoe uitgezet tegen de aangelegde spanning. Men kiest vaak een spanning, die correspondeert met een punt op het – zwak hellende – rechte deel van de curve ongeveer gelegen op een derde deel van de lengte daarvan, gerekend van het laaggelegen buigpunt.

Met het ouder worden van de telbuis kan het plateau in lengte afnemen, hoofdzakelijk aan de zijde, die correspondeert met de hogere spanningswaarden.

Correcties op de meetwaarden

Zijn bovenomschreven meetvoorwaarden identiek voor een reeks metingen, dan is het aantal impulsen per tijdseenheid, met een constante factor evenredig met de concentratie van de radioactieve isotoop in de meetvloeistof.

Het telmechanisme registreert echter een aantal aanslagen per minuut, dat in het algemeen niet gelijk blijkt te zijn aan het aantal impulsen veroorzaakt door de straling van de meetvloeistof.

Hiervoor zijn voornamelijk twee oorzaken aan te wijzen.

1. De zogenaamde „*achtergrond*" die in hoofdzaak door de *kosmische straling* veroorzaakt wordt. Deze geeft ionisaties in de telbuis, die uiteraard niet in

verband staan met de straling van de meetvloeistof. Het aantal impulsen per minuut in de telbuis wordt hierdoor verhoogd met een waarde die een zekere variatie kan vertonen. Men tracht de invloed van de achtergrond zo gering mogelijk te maken door de meting uit te voeren in een loodkasteel. Belangrijk is, dat de absolute waarde van de variatie daardoor eveneens sterk verlaagd wordt.

Het aantal impulsen per minuut, van de achtergrond, wordt in *„blanco"-bepalingen* gemeten, onder voorwaarden, die identiek zijn met die, waaronder de activiteit van de meetvloeistof wordt gemeten.

2. *Het onderscheidend vermogen* van telbuis en registreermechanisme is begrensd.

Bij elke ionisatie, die in de telbuis plaatsvindt, valt de spanning terug en is een zekere tijd nodig om de oorspronkelijke toestand te herstellen. Gedurende deze tijd is de buis ongevoelig voor andere impulsen.

Wanneer uit een ^{32}P-preparaat twee of meer β-deeltjes zéér kort na elkaar, dat wil zeggen binnen de hersteltijd, in de buis doordringen, vindt slechts één ionisatie plaats en kan het telmechanisme niet meer dan één aanslag registreren. Ook kan de traagheid van het telmechanisme zelf de beperkende factor zijn.

Men spreekt in dit verband van de *„dode tijd"*, zijnde de tijd, waarin alle in de telbuis doordringende impulsen slechts als één aanslag kunnen worden geregistreerd.

Naarmate het aantal aanslagen per minuut groter is, wordt een groter deel van het aantal impulsen niet geregistreerd.

De dode tijd van een meetcombinatie wordt gewoonlijk uitgedrukt in μsecunden per aanslag.

De invloed van de dode tijd op de meetwaarde is dus afhankelijk van:

1. de dode tijd per aanslag,
2. het aantal aanslagen per minuut.

Wanneer per minuut N aanslagen worden geregistreerd en de dode tijd per aanslag τ μsecunden bedraagt, dan is de telcombinatie gedurende N. τ μsecunden per minuut ongevoelig voor andere impulsen, dat is dus het $\frac{N.\tau}{60.10^6}$ gedeelte van de meettijd.

Ontvangt de telbuis per minuut A impulsen, dan worden daarvan gemiddeld $\frac{N\tau}{60.10^6}$. A impulsen niet geregistreerd. In symbolen:

$$A - N = \frac{N.\tau}{60.10^6} . A \text{ of} \tag{23}$$

$$A = \frac{N}{1 - \frac{N.\tau}{60.10^6}} \tag{24}$$

Is de dode tijd per aanslag τ, bekend, dan kan met deze formule het aantal impulsen dat in de telbuis doordringt, uit de meetwaarde N worden berekend.

Gewoonlijk berekent men de correctie-waarde (A – N) voor een groot aantal waarden van N in het te verwachten meetgebied (bijvoorbeeld van 0 tot 10.000 aanslagen per minuut) en maakt een tabel of grafiek, waaruit voor elke waarde

van N de correctie-waarde is af te lezen, die bij N moet worden opgeteld om A te verkrijgen.

Door de meetwaarden te corrigeren op de achtergrond en de dode tijd verkrijgt men het werkelijke aantal impulsen, dat de telbuis ontvangt.

Bepaling van de dode tijd bij metingen met een vloeistoftelbuis

Voor elke telcombinatie dient de dode tijd per aanslag eerst te worden bepaald. Bij metingen met een vloeistoftelbuis kan dit op de volgende wijze geschieden.

Van een ^{32}P-oplossing, waarvan de activiteitsmeting een waarde van ± 10.000 aanslagen per minuut oplevert, wordt een gedeelte zéér nauwkeurig juist tot de helft van de ^{32}P-concentratie verdund met een oplossing van hetzelfde soortelijk gewicht. In de aldus verkregen twee oplossingen dient voldoende ^{31}P aanwezig te zijn om ^{32}P-adsorptie aan glaswanden tot een voor het doel verwaarloosbaar minimum terug te dringen.

Stelt men nu:

a. het aantal impulsen per minuut in de telbuis, veroorzaakt door de radioactiviteit van deze oplossingen respectievelijk op 2R en R,

b. de meetwaarden op N_2 en N_1 aanslagen per minuut.

c. het aantal impulsen veroorzaakt door de achtergrond op K per minuut

d. het totaal aantal impulsen $2R + K = A_2$ en $R + K = A_1$ per minuut dan is:

$$A_1 = R + K = \frac{N_1}{1 - \frac{N_1 \tau}{60.10^6}} \text{ en} \tag{25}$$

$$A_2 = 2R + K = \frac{N_2}{1 - \frac{N_2 \tau}{60.10^6}} \tag{26}$$

Stelt men: $\frac{\tau}{60.10^6} = T$ (= dode tijd in *minuten* per aanslag) dan is uit de vergelijkingen (25) en (26) de volgende betrekking af te leiden:

$$\frac{2\,(N_1 - K) + 2\,K\,N_1\,T}{1 - N_1 T} = \frac{(N_2 - K) + K\,N_2\,T}{1 - N_2\,T} \tag{27}$$

Uit de vierkantsvergelijking, die hieruit is af te leiden, zou T als enige onbekende kunnen worden opgelost.

Er kan echter een zinvolle vereenvoudiging worden toegepast, waarvan het resultaat is, dat een vergelijking van de eerste graad ontstaat.

De waarde van de termen $2\,K\,N_1\,T$ en $K\,N_2\,T$ in de tellers blijkt namelijk zo laag te zijn – zowel in vergelijking met de waarde van de andere term in de tellers als met de statistische fout van deze grootheden – dat verwaarlozing van deze termen geen merkbare invloed op de uitkomst van de berekening van T kan hebben.

In een getallenvoorbeeld, waarbij: $N_1 = \pm 5000$, $N_2 = \pm 10.000$, $K = 20$

en voor T een hoge waarde van 10^{-5} minuut per aanslag (= 600 μsecunden per aanslag) wordt aangenomen, blijkt de waarde van deze termen $\pm$ 2 te zijn, dat is 0.02% van de waarde van de andere term in de tellers, waarvan de statistische fout ten minste 1% bedraagt.

De verwaarlozing wordt bovendien nog in beide leden van de vergelijking toegepast, zodat het totale effect nog geringer is.

Vergelijking (27) kan dus zonder bezwaar worden vervangen door de eerstegraadsvergelijking:

$$\frac{2\,(N_1 - K)}{1 - N_1T} = \frac{(N_2 - K)}{1 - N_2T} \tag{28}$$

Hieruit is af te leiden de formule:

$$T = \frac{(N_1 - K) - \frac{(N_2 - K)}{2}}{(N_1 - K)\,N_2 - \frac{(N_2 - K)}{2}\,.\,N_1} \tag{29}$$

Wenst men na te gaan of de dode tijd T inderdaad een constante voor de meetcombinatie is over een bepaald meetgebied, dan kan met een reeks oplossingen worden gewerkt, waarvan de onderlinge verhouding der ^{32}P concentraties nauwkeurig bekend moet zijn.

Men berekent dan T voor verschillende punten in het meetgebied uit de meetwaarden van telkens twee oplossingen met verschillende ^{32}P-concentratie. Verhouden deze concentraties zich als p:1 en zijn de respectievelijke meetwaarden N_p en N_1, dan kan T worden berekend met de op dezelfde wijze afgeleide formule:

$$T = \frac{(N_1 - K) - \frac{(N_p - K)}{p}}{(N_1 - K)\,N_p - \frac{(N_p - K)}{p}\,.\,N_1} \tag{30}$$

Uit T kan τ worden berekend:

$\tau = 60.10^6$ T μsecunden dode tijd per aanslag.

Radioactiviteitsverval

Het voortschrijden van het desintegratieproces houdt in, dat de van de radioactieve isotoop aanwezige hoeveelheid afneemt en wel met een voor elke isotoop karakteristieke vervaltijd.

De zogenaamde halveringstijd van ^{32}P bedraagt 14.3 dagen.

Voor de toepassingen in deze studie zijn de uitkomsten van de activiteitsmetingen van een reeks onderling samenhangende objecten alleen dan vergelijkbaar, wanneer de meting op eenzelfde tijdstip plaatsvindt, of wanneer de uitkomsten op basis van de vervaltijd worden herleid tot waarden voor eenzelfde tijdstip.

Bedraagt op een bepaald tijdstip de radioactiviteit van een ^{32}P preparaat R_O, dan is deze d dagen later teruggevallen tot

$$R_d = R_O\,.\,2^{\frac{-d}{14.3}} \tag{31}$$

Bepaalt men de waarde R_d, dan is hieruit R_O te berekenen met de formule:

$$R_O = R_d \cdot 2^{\frac{d}{14.3}} \qquad (32)$$

De waarde van de factor $2^{\frac{d}{14.3}}$ kan voor verschillende waarden van d en ook voor gedeelten van een dag worden berekend.

Voor activiteitsverval binnen de tijd van 12 uren kan met voldoende nauwkeurigheid een factor van 1‰ per half uur in rekening worden gebracht.

Na correctie van de meetwaarden op dode tijd, achtergrond en zelfabsorptie moet dus ook nog een correctie op radioactiviteitsverval worden uitgevoerd.

Statistische fout van de activiteitsmeting

Door het statistisch verloop van het desintegratieproces, zijn de uitkomsten van de activiteitsmetingen behept met een statistische fout, waarvan de grootte wordt bepaald door het totaal aantal gemeten impulsen.

In de practijk meet men 10.000 aanslagen, waardoor de statistische fout van de meetuitkomst als gevolg van deze oorzaak op 1% wordt gebracht.

Samenvatting

Het streven is, door radioactiviteitsmeting waarden te bepalen, die voor een reeks onderling samenhangende meetobjecten evenredig zijn met de hoeveelheden, die van de onderhavige radioactieve isotoop op éénzelfde tijdstip in de preparaten (meetvloeistoffen) aanwezig waren.

Men bereikt dit door:

1. de metingen voor de gehele reeks objecten onder identieke voorwaarden uit te voeren.

2. in de hier aangegeven volgorde correcties op de meetwaarden uit te voeren voor:

a. dode tijd,
b. achtergrond,
c. zelfabsorptie,
d. radioactiviteitsverval.

B. De fosfaatbepaling

De bepaling van fosfaat in plantaardig materiaal en grondextracten werd gedaan in hoofdzaak volgens de door RAMEAU en TEN HAVE (1951) gewijzigde kolorimetrische methode SCHEEL (1936): de molybdeen-blauwmethode met metol als reductiemiddel.

In afwijking van het door RAMEAU en TEN HAVE gegeven voorschrift werd, instede van 2 g droog plantemateriaal, afhankelijk van de beschikbare hoeveelheid, tot 5 g per 20 ml Fleischmannzuur gedestrueerd.

Dit werd gedaan, omdat de destruaten tevens werden gebruikt voor de meting van de radioactiviteit.

In verband met de veelal lage waarde ervan, was het gewenst, dat de meetvloeistof zoveel mogelijk gedestrueerd plantemateriaal bevatte.

Van de reagentia werd de reductieoplossing (I) enigszins gewijzigd van samenstelling door toevoeging van 8 g natriumfluoride per liter om meer zekerheid te hebben, dat de storende werking van kiezelzuur zou worden opgeheven.

De fosfaatbepaling werd naar het volgende voorschrift uitgevoerd.

Reagentia:

I. Reductie-oplossing.

1 g metol (= m. methyl - p - amido phenolsulfaat)
5 g natriumsulfiet
150 g natriumbisulfiet
8 g natriumfluoride

Oplossen tot 1 liter en bewaren in goed afgesloten plastic fles.

II. Molybdaat-oplossing.

50 g ammoniummolybdaat, oplossen in bijna 500 ml water.

Deze oplossing wordt uitgegoten in 375 ml 10 N zwavelzuur, waarna met water tot 1 liter wordt aangevuld.

III. Natriumacetaat-oplossing.

340 g natriumacetaat ($NaC_2H_3O_2$, $3H_2O$) oplossen tot 1 liter.

Analysegang.

In een maatkolf van 100 ml worden overgebracht:

a) 10 ml van de te analyseren vloeistof of een geschikte verdunning ervan. Deze 10 ml mag niet meer dan het aequivalent van 1 ml geconcentreerd zwavelzuur (96%) bevatten.

b) 35 ml water of verdunde zwavelzuuroplossing, zodat zich met inbegrip van a) juist het aequivalent van 1 ml geconcentreerd zwavelzuur in het totaal volume van 45 ml bevindt.

Voor de bepaling in grondextracten met zeer lage fosfaatconcentraties kan, in plaats van a) en b) 35 ml extract worden genomen, waar 10 ml verdund zwavelzuur, bevattende 1 ml geconcentreerd zwavelzuur, aan wordt toegevoegd. Vaak is oxydatie met permanganaat van (gekleurde) organische verbindingen nodig.

c) 10 ml oplossing I.

d) 10 ml oplossing II, ongeveer 10 minuten na toevoeging van oplossing I.

e) 20 ml oplossing III, 15 minuten na toevoeging van oplossing II.

f) water tot 100 ml totaal volume.

De kleurintensiteit wordt een half uur na toevoeging van oplossing III gemeten met een rood filter (72) en vergeleken met die van een reeks, op gelijke wijze behandelde fosfaatoplossingen van bekende concentraties.

Kolorimeter

Voor dit onderzoek werd de kolorimeter van Kipp, model H 34, gebruikt.

De kleurintensiteit werd gemeten met het bijbehorende filter no. 72 in een cuvet van 4 cm.

Het betrouwbare meetgebied tussen de extinctiegrenzen 0.10–0.52 (volgens bijbehorende handleiding), correspondeert onder deze meetvoorwaarden met 0.04–0.24 mg P_2O_5 per 100 ml meetvloeistof.

Zo nodig werden de oplossingen verdund om binnen dit meetgebied te komen.

C. Voorbeeld van verwerking van een plantemonster

Bemonstering, drooggewicht en destructie

Aan het einde van het cultuurseizoen werden de 10 afgerijpte haverplanten per pot geoogst en verdeeld in korrels en stro.

Het stro (stengels + bladeren) werd in stukken van 2 à 3 cm lengte geknipt.

Korrels en stro werden vervolgens gedurende 2 uren gedroogd bij 105°C en na afkoeling gewogen.

Een afgewogen deel van de monsters werd gedestrueerd met 20 of 40 ml Fleischmannzuur, respectievelijk voor hoeveelheden tot 5 g en van 5 tot 10 g droge stof.

Het destruaat werd aangevuld tot 100 ml en vervolgens gefiltreerd.

Bepalingen

Als voorbeeld is gekozen de verwerking van het plantemateriaal, afkomstig van pot no 92, object 150 g Oss-grond, fosfaatbemesting 195 mg P_2O_5 per pot (zie tabel 25, appendix IV).

1. *Monsterfactor S.*

	korrels	stro	totaal
Droge stof per 10 planten = D_s	16.749 g	17.896 g	34.645 g
Gedestrueerde droge stof = d_s	7.124 g	8.821 g	
Monsterfactor: $S = \frac{D_s}{d_s}$	2.350	2.027	

2. *Fosfaatbepaling.*

	korrels	stro	totaal
Afkomstig van 100 ml destruaat, in analyse = V_a	0.50 ml	1.00 ml	
Analysefactor: $A = \frac{100}{V_a}$	200	100	
P_2O_5 in analyse = p_a (per 100 ml analysevloeistof)	0.179 mg	0.049 mg	
P_2O_5 in 10 planten = p_a.A.S.	84.0 mg	9.92 mg	93.92 mg

3. *Radioactiviteitsmeting.*

a) *Meting in de oplossing waarmede de grond van pot 92 van fosfaat + ^{32}P werd voorzien.*

De uitkomst is aangeduid als de referentiewaarde R.
De meting werd gedaan in een 4 × verdunde originele oplossing.

Aantal aanslagen per minuut	1496	
Correctie voor dode tijd	+ 14	
(τ = 360 μsecunden per aanslag)		
	1510	
Correctie voor achtergrond	− 52	
Aantal aanslagen na correctie	1462	
Vermenigvuldigingsfactor B*	×2	
Referentiewaarde R	2924	(op 22/8)

*) De factor B

Voor de vergelijking van de radioactiviteiten van *absolute* hoeveelheden ^{32}P zijn de meetwaarden, die betrekking hebben op ^{32}P-*concentraties*, steeds herleid tot waarden, die gelden voor het geval dat deze hoeveelheden tot een volume van *100 ml* waren opgelost.

In het geval van dit voorbeeld werd de originele fosfaatoplossing (met ^{32}P) aan de grond toegediend in een volume van 50 ml.

Een vier maal verdunde oplossing bevat dus per 100 ml: $\frac{100}{50} \times \frac{1}{4}$ van het ^{32}P in de toegediende hoeveelheid van de originele oplossing.

De gecorrigeerde meetuitkomst dient dus met de factor $B = \frac{50 \times 4}{100} = 2$ te worden vermenigvuldigd om de referentiewaarde R te verkrijgen.

b) *Meting in de destruaten van plantemonsters uit pot 92.*

De destruaten werden steeds op een volume van *100 ml* gebracht en in dit geval *onverdund* gemeten.

Voor de berekening van de radioactiviteit van de totale hoeveelheid korrels of stro (per 10 planten per pot) dienden de gecorrigeerde meetwaarden dus alleen nog met de monsterfactor S te worden vermenigvuldigd.

	korrels	stro
Aantal aanslagen per minuut	472	109
Correctie voor dode tijd (τ = 360 μsecunden/aanslag)	+ 1	+ 0
	473	109
Correctie voor achtergrond	− 52	− 52
	421	57
Correctie voor zelfabsorptie	+ 39	+ 5
(9.3% voor een oplossing bevattende 20 ml H_2SO_4 per 100 ml) **)	460	62
Correctie voor radioactiviteitsverval tot tijdstip van meting van de referentiewaarde (1‰ per half uur)	+ 5	+ 1
	465	63
Monsterfactor S:	×2.350	×2.027
Radioactiviteit per 10 planten (gecorrigeerd aantal aanslagen per min.)	r_k = 1093	r_s = 128

**) Korrels en stro werden hier gedestrueerd met 40 ml Fleischmannzuur (bevattende 20 ml geconcentreerd H_2SO_4).

c) *Resultaat:* ^{32}P *in plantedelen, uitgedrukt als fractie van de totale hoeveelheid* ^{32}P.

Korrels: $\frac{r_k}{R} = \frac{1093}{2924} = 0.3735$

Stro: $\frac{r_s}{R} = \frac{128}{2924} = 0.0437$

Korrels + stro: $\frac{r_k + r_s}{R} = \frac{r}{R} = 0.4172$

APPENDIX III

DE STANDAARDAFWIJKING EN HET GEWICHT VAN DE L-WAARDE

ULRICH (1957) leidde voor de standaardafwijking van de totale hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat M_s in een systeem (bijvoorbeeld het systeem grond-plant) de volgende betrekking af:

$$\sigma_{M_s} = \sqrt{(3M^2 + F^2)\,\sigma^2}$$

Hierin zijn:

F = hoeveelheid meststoffosfaat.
M = totale hoeveelheid aan de reacties deelnemend fosfaat, met inbegrip van het toegevoegde fosfaat.
σ = proportionele standaardafwijking die voor de variabelen R, r, p en F even groot werd gesteld.

De variabelen zijn:

R = radioactiviteit van het toegevoegde ^{32}P.
r = radioactiviteit van het ^{32}P in de planten.
p = hoeveelheid fosfaat in de planten, afkomstig van het bodem- en meststoffosfaat.
F = afgemeten hoeveelheid meststoffosfaat.

M_s is op zich zelf echter geen karakteristieke waarde voor de grond. Meestal wenst men te weten hoeveel isotopisch uitwisselbaar fosfaat de grond *per gewichtseenheid*, bijvoorbeeld per 100 g, bevat.

Is g gram grond in het experiment betrokken, dan is deze hoeveelheid:

$$L = \frac{M_s}{g}\,100$$

Bij het afwegen van de grond worden weeg- en monsterfouten gemaakt, waarvan vooral laatstgenoemde een niet te verwaarlozen invloed op de uitkomst L kunnen hebben.

Bij de berekening van σ_L dient dus ook met deze foutenbron rekening gehouden te worden.

Bij plantenproeven kan zich het geval voordoen, dat slechts zeer weinig fos-

faat (p) uit de grond wordt opgenomen, bijvoorbeeld bij absolute fosfaatarmoede of bij een zeer lage fosfaatverzadigingsgraad van de grond.

De totale hoeveelheid P fosfaat in de planten is dan slechts weinig hoger dan D, de hoeveelheid fosfaat afkomstig uit de kiemzaden.

Daar $p = P - D$, zal dan:

$$\frac{P}{p} = \frac{P}{P - D} >> 1$$

Stelt men de proportionele standaardafwijking $\frac{\sigma_P}{P}$ van de originele waarneming P op σ, dan is

$$\frac{\sigma_p}{p} = \frac{P}{p}\sigma = \frac{P}{P - D}\sigma$$

Bij de hierna volgende afleiding van σ_L is met deze effecten rekening gehouden.

De standaardafwijking σ_L

De formule voor L luidt:

$$L = \frac{\frac{R}{r}(P - D) - F}{\frac{g}{100}} \tag{13}$$

De standaardafwijking van L is:

$$\sigma_L = \sqrt{\sigma^2_{(\frac{Rp}{ra})} + \sigma^2_{(\frac{F}{a})}} \tag{33}$$

Hierin is:

$$p = P - D$$

$$a = \frac{g}{100}$$

$$\sigma^2_L = \sigma^2_{(\frac{Rp}{ra})} + \sigma^2_{(\frac{F}{a})} \tag{34}$$

In (34) is:

$$\sigma^2_{(\frac{Rp}{ra})} = (\frac{Rp}{ra})^2 \left(\frac{\sigma^2_R}{R^2} + \frac{\sigma^2_r}{r^2} + \frac{\sigma^2_p}{p^2} + \frac{\sigma^2_a}{a^2}\right) \tag{35}$$

Daar p is afgeleid uit P moet voor gevallen, waarin $\frac{P}{p}$ aanmerkelijk hoger is dan 1, in (35) voor $\frac{\sigma_p{}^2}{p^2}$ worden geschreven:

$$\frac{\sigma^2_p}{p^2} = \frac{P^2}{p^2} \cdot \frac{\sigma^2_P}{P^2} \tag{36}$$

In (34) is verder:

$$\sigma^2_{(\frac{F}{a})} = (\frac{F}{a})^2 \left(\frac{\sigma^2_F}{F^2} + \frac{\sigma^2_a}{a^2}\right) \tag{37}$$

Gesteld zij, dat de proportionele standaardafwijkingen σ van de variabelen R, r, P (originele waarnemingen), F en a even groot zijn:

$$\frac{\sigma^2_R}{R^2} = \frac{\sigma^2_r}{r^2} = \frac{\sigma^2_P}{P^2} = \frac{\sigma^2_F}{F^2} = \frac{\sigma^2_a}{a^2} = \sigma^2 \tag{38}$$

Substitutie in (35), (36) en (37) en vervolgens in (34) geeft:

$$\sigma^2_L = \left\{(\frac{Rp}{ra})^2 (3 + \frac{P^2}{p^2}) + 2 (\frac{F}{a})^2\right\} \sigma^2 \tag{39}$$

Uit de formule voor L volgt:

$$\frac{Rp}{ra} = L + \frac{F}{a}$$

Substitutie van deze term voor $\frac{Rp}{ra}$ in (39) geeft:

$$\sigma_L = \sqrt{\left\{(L + \frac{F}{a})^2 . (3 + \frac{P^2}{p^2}) + 2 (\frac{F}{a})^2\right\} \sigma^2} \tag{40}$$

Hierin is:

$$L + \frac{F}{a} = \frac{aL + F}{a} = \frac{M}{a}$$

Is ongeveer $\frac{P}{p} = 1$, dan is ongeveer $(3 + \frac{P^2}{p^2}) = 4$.

Substitutie van deze waarden in (40) geeft:

$$\sigma_L = \sqrt{\left\{4 (\frac{M}{a})^2 + 2 (\frac{F}{a})^2\right\} \sigma^2} \tag{41}$$

De vergelijkingen (40) en (41) geven de betrekking weer tussen σ_L en σ. Wanneer mag worden aangenomen, dat σ voor een proefreeks een vaste waarde heeft dan kan deze betrekking worden gebruikt voor de berekening van de gewichten G der uitkomsten L en tevens voor een schatting van σ_L.

Het gewicht G van L

Als het gewicht van een uitkomst L wordt genomen:

$$G = \frac{\sigma^2}{\sigma^2_L} \tag{42}$$

Substitutie van de waarde van (40) voor σ_L geeft:

$$G = \frac{1}{(L + \frac{F}{a})^2 (3 + \frac{P^2}{p^2}) + 2 (\frac{F}{a})^2} \tag{43}$$

Met behulp van de gewichten G van uitkomsten L kunnen op de gebruikelijke wijze gewogen gemiddelde waarden L worden berekend:

$$L \textit{ gemiddeld} = \frac{[GL]}{[G]}$$

APPENDIX IV

WAARNEMINGEN EN AFGELEIDE WAARDEN

TABEL 24. Experiment 1 – Analyse van het verloop der radioactiviteit in filtraten van grondsuspensies.
Analysis of the decrease in activity of the filtrates of soil suspensions.

Contacttijd *Time of contact*	x activiteit in impulsen per min. *Activity as impulses per minute*	$(x - x_{eq})$	x_1	$(x - x_{eq}) - x_1$	x_2	$(x - x_{eq}) - (x_1 + x_2)$ restant/*rest*	Restant in % van x *Rest in % of x*
a. Mantinge – zonder/*without* ^{31}P. (x_{eq} = 70)							
minuten/*minutes*							
0	8075	8070	46	8024	590	7434	+92.0
10	706	636	46	590	542	+48	+ 6.8
20	536	466	46	420	497	-77	-14.3
45	451	381	45	336	402	-66	-14.6
90	427	357	44	313	273	+40	+ 9.4
uren/*hours*							
4	178	108	42	66	76	-10	- 5.6
6	144	74	40	34	27	+ 7	+ 4.9
12	100	30	34	- 4	1	- 5	- 5.0
25	99	29	24	+ 5	0	+ 5	+ 5.0
51	78	8	13	+ 5	0	- 5	- 6.4
97	79	9	4	- 5	0	+ 5	+ 6.3
b. Mantinge – mèt/*added* ^{31}P. (x_{eq} = 270)							
minuten/*minutes*							
0	8075	7805	85	7720	1200	6520	+80.8
10	1787	1517	85	1432	1135	297	+16.6
20	1445	1175	84	1091	1074	17	+ 1.2
45	1300	1030	83	947	935	12	+ 0.9
90	1020	750	82	668	728	- 60	- 5.9
uren/*hours*							
4	558	288	77	211	317	-106	-19.0
6	541	271	73	198	162	+ 36	+ 6.6
12	440	170	63	107	22	+ 85	+19.3
25	318	48	45	3	0	+ 3	+ 1.0
51	305	35	24	11	0	+ 11	+ 3.6
97	276	6	7	- 1	0	- 1	- 0.4
c. N.O.P. – zonder/*without* ^{31}P. (x_{eq} = 1225)							
minuten/*minutes*							
0	8075	6850	1220	5630	1500	4130	+51.1
10	3940	2715	1212	1503	1380	123	+ 3.1
20	3670	2445	1203	1242	1270	- 28	- 0.8
45	3375	2150	1183	967	1031	- 64	- 1.9
90	2970	1745	1146	599	709	-110	- 3.7
uren/*hours*							
4	2460	1235	1033	202	203	- 1	0
6	2350	1125	951	174	75	+ 99	+ 4.2
12	2175	950	741	209	4	+205	+ 9.4
25	1316	91	431	-340	0	-340	-25.8
51	1369	144	146	- 2	0	- 2	- 0.1
97	1247	22	22	0	0	0	0

TABEL 24 (vervolg)

Contacttijd *Time of contact*	x activiteit in impulsen per min. *Activity as impulses per minute*	$(x - x_{eq})$	x_1	$(x - x_{eq}) - x_1$	x_2	$(x - x_{eq}) - (x_1 + x_2)$ restant/*rest*	Restant in % van x *Rest in % of x*
d. N.O.P. – mèt/*added* ^{31}P. (x_{eq} = 5280)							
minuten/*minutes*							
0	8075	2795	430	2365	460	1905	+23.6
10	6150	870	427	443	432	11	+ 0.2
20	6060	780	424	356	405	- 49	- 0.8
45	5590	310	417	-107	345	-452	- 8.1
90	5850	570	404	+166	259	- 93	- 1.6
uren/*hours*							
4	5750	470	364	106	99	+ 7	+ 0.1
6	5660	380	331	49	46	+ 3	+ 0.1
12	5540	260	258	2	5	- 3	- 0.1
25	5430	150	149	1	0	+ 1	+ 0.1
51	5330	50	50	0	0	0	0
97	4760	-520	7	-513	0	-513	-10.8
e. Wageningen – zonder/*without* ^{31}P. (x_{eq} = 791)							
minuten/*minutes*							
0	8075	7284	1210	6074	1210	4864	60.2
10	3540	2749	1201	1548	1138	410	11.6
20	3240	2449	1192	1257	1070	187	5.8
45	2825	2034	1170	864	918	-54	- 1.9
90	2570	1779	1132	647	696	-49	- 1.9
uren/*hours*							
4	2090	1299	1012	287	277	+10	+ 0.5
6	1853	1062	926	136	132	+ 4	+ 0.2
12	1497	706	709	- 3	15	-18	- 1.2
25	1188	399	397	+ 2	0	+ 2	+ 0.2
51	955	164	124	+40	0	+40	+ 4.2
97	807	16	16	0	0	0	0
f. Wageningen – mèt/*added* ^{31}P. (x_{eq} = 2685)							
minuten/*minutes*							
0	8075	5390	1825	3565	850	2715	+33.6
10	5290	2605	1812	793	770	23	0.4
20	5250	2565	1799	766	698	68	1.3
45	5050	2365	1766	599	545	+54	+ 1.1
90	4700	2015	1709	306	350	-44	- 0.9
uren/*hours*							
4	4290	1605	1532	73	80	- 7	- 0.2
6	4160	1475	1404	71	24	+47	+ 1.2
12	3760	1075	1080	- 5	-	- 5	- 0.1
25	3310	625	612	+13	-	+13	+ 0.4
51	2875	190	197	- 7	-	- 7	- 0.2
97	2770	85	26	+59	-	+59	+ 2.2

Tabel 25. Experiment 2. Cultuurproeven met Oss-grond/*Pot experiments with Oss soil*

Pot no.	g g grond per pot *g soil per pot*	F mg P_2O_5 toegevoegd per pot *mg P_2O_5 added per pot*	$100\frac{F}{g}$	g droge stof per 10 planten *dry matter of 10 plants* korrels *grains*	stro *straw*	totaal *total*	mg P_2O_5 per 10 planten *per 10 plants* korrels *grains*	stro *straw*	totaal *total* *P*
73	150	0	0	1.15	2.59	3.74	4.60	0.72	5.32
74	,,	,,	,,	1.06	1.45	2.51	4.20	0.70	4.90
75	,,	,,	,,	1.13	1.65	2.78	4.10	0.80	4.90
82	,,	97.50	65.0	10.18	10.52	20.70	40.9	4.88	45.78
83	,,	,,	,,	10.37	9.99	20.36	38.9	4.00	42.90
84	,,	,,	,,	9.50	9.42	18.92	38.1	4.10	42.20
91	,,	195	130	16.83	18.45	36.28	82.1	9.66	91.76
92	,,	,,	,,	16.75	17.90	34.65	84.0	9.92	93.92
93	,,	,,	,,	16.35	16.90	33.25	83.5	8.19	91.69
100	,,	390	260	18.79	19.07	37.86	149.0	26.75	175.75
101	,,	,,	,,	19.41	21.19	40.60	152.2	39.1	191.3
102	,,	,,	,,	16.84	20.50	37.34	140.0	47.5	187.5
76	300	0	0	1.77	1.88	3.65	5.66	0.96	6.62
77	,,	,,	,,	1.70	1.91	3.61	6.54	0.94	7.48
78	,,	,,	,,	1.41	1.55	2.96	6.04	0.86	6.90
85	,,	97.50	32.5	8.77	7.39	16.16	38.2	3.58	41.78
86	,,	,,	,,	11.09	9.34	20.43	38.8	4.14	42.94
87	,,	,,	,,	11.02	9.86	20.88	38.4	4.16	42.56
94	,,	195	65	13.26	13.95	27.21	73.7	9.40	83.10
95	,,	,,	,,	13.05	14.84	27.89	70.4	9.26	79.66
96	,,	,,	,,	13.94	14.25	28.19	75.5	7.32	82.82
103	,,	390	130	19.04	19.20	38.24	131.9	14.6	146.5
104	,,	,,	,,	20.02	22.19	42.21	149.4	23.3	172.7
105	,,	,,	,,	18.65	20.88	39.53	131.8	16.0	147.8
79	450	0	0	2.47	2.37	4.84	10.10	1.36	11.46
80	,,	,,	,,	2.45	2.38	4.83	8.92	1.08	10.00
81	,,	,,	,,	2.80	2.73	5.53	9.38	1.24	10.62
88	,,	97.50	21.67	6.57	6.66	13.23	36.6	4.26	40.86
89	,,	,,	,,	9.74	9.31	19.05	40.3	4.74	45.04
90	,,	,,	,,	6.69	7.60	14.29	37.4	5.32	42.72
97	,,	195	43.33	13.38	12.64	26.02	76.8	6.60	83.40
98	,,	,,	,,	12.17	12.39	24.56	87.6	10.18	97.78
99	,,	,,	,,	16.18	16.55	32.73	71.3	9.50	80.80
106	,,	390	86.67	17.28	18.65	35.93	123.1	16.0	139.10
107	,,	,,	,,	17.72	19.20	36.92	121.4	14.0	135.40
108	,,	,,	,,	19.15	21.49	40.64	118.0	15.6	133.60
19	600	0	0	2.00	2.16	4.16	10.82	1.58	12.40
20	,,	,,	,,	3.67	3.41	7.08	12.40	1.20	13.60
21	,,	,,	,,	3.15	3.00	6.15	11.80	1.00	12.80
22	,,	48.75	8.125	5.78	5.53	11.31	23.5	2.02	25.52
23	,,	,,	,,	6.90	6.24	13.14	24.5	2.12	26.62
24	,,	,,	,,	4.77	4.36	9.13	23.4	1.70	25.14
25	,,	97.5	16.25	10.25	10.02	20.27	40.0	4.80	44.80
26	,,	,,	,,	10.07	8.87	18.94	44.0	3.88	47.88
27	,,	,,	,,	10.30	9.19	19.49	46.7	4.16	50.86
28	,,	195	32.50	12.84	11.81	24.65	83.0	8.20	91.20
29	,,	,,	,,	15.10	14.68	29.78	67.8	7.88	75.68
30	,,	,,	,,	14.53	14.70	29.23	70.3	15.00	85.30
31	,,	390	65.0	19.27	20.89	40.16	126.0	18.20	144.2
32	,,	,,	,,	15.19	16.75	31.93	111.0	13.95	125.0
33	,,	,,	,,	19.51	20.93	40.44	118.0	15.00	133.0
34	,,	585	97.5	16.84	20.31	37.15	141.8	29.4	171.2
35	,,	,,	,,	16.20	16.77	32.97	134.2	19.9	154.1
36	,,	,,	,,	17.20	21.81	39.01	145.3	44.4	189.7

p = P − D (D = 2.4 mg P_2O_5)	Fractie van toegevoegd ^{32}P in 10 planten *Fraction of added ^{32}P in 10 plants* korrels *grains* $\frac{rk}{R}$	stro *straw* $\frac{rs}{R}$	totaal/*total* $\frac{r}{R}$ $= \frac{rk+rs}{R}$	$\frac{R}{r}$	L $= \left(\frac{R}{r}p - F\right)\cdot\frac{100}{g}$ mg P_2O_5 per 100 g grond (*soil*)	10^4 G (gewicht van L) (*weight of L*)	10^4 GL	$\bar{L} = \frac{[GL]}{[G]}$
2.92	0.0931	0.0080	0.1011	9.880	19.20	4.290	82.30	
2.50	0.0843	0.0075	0.0918	10.900	18.16	4.410	80.10	18.757
2.50	0.0803	0.0075	0.0878	11.390	18.96	4.060	76.95	
43.38	0.320	0.0360	0.3556	2.817	16.40	0.280	4.60	
40.50	0.299	0.0283	0.3271	3.059	17.66	0.272	4.80	18.910
39.80	0.273	0.0277	0.3011	3.321	23.13	0.246	5.69	
89.36	0.348	0.0377	0.3857	2.596	24.52	0.077	1.89	
91.52	0.374	0.0437	0.4172	2.397	16.32	0.083	1.36	20.711
89.29	0.358	0.0341	0.3921	2.544	21.46	0.079	1.70	
173.25	0.335	0.0613	0.3963	2.521	31.00	0.021	0.65	
188.9	0.356	0.0876	0.4431	2.259	24.33	0.022	0.54	25.231
185.1	0.323	0.1063	0.4294	2.328	20.53	0.022	0.45	
4.22	0.0774	0.0067	0.0841	11.890	16.72	6.540	109.30	
5.08	0.0868	0.0058	0.0926	10.800	18.28	5.765	105.30	17.293
4.50	0.0817	0.0064	0.0881	11.345	17.00	6.460	109.90	
39.38	0.222	0.0208	0.2428	4.113	21.53	0.706	15.19	
40.54	0.238	0.0237	0.2617	3.822	19.20	0.761	14.60	19.552
40.16	0.240	0.0250	0.2645	3.780	18.13	0.787	14.28	
80.70	0.294	0.0212	0.3153	3.175	20.40	0.263	5.36	
77.26	0.322	0.0338	0.3558	2.812	7.43	0.336	2.50	16.784
80.42	0.269	0.0262	0.2953	3.395	26.00	0.238	6.19	
144.10	0.289	0.0301	0.3188	3.139	20.50	0.080	1.64	
170.3	0.346	0.0569	0.4025	2.483	11.00	0.088	0.97	14.157
145.4	0.301	0.0418	0.3423	2.920	11.50	0.087	1.00	
9.06	0.1012	0.0087	0.1099	9.100	18.33	6.490	119.00	
7.60	0.0891	0.0078	0.0969	10.315	17.42	6.945	121.00	17.884
8.22	0.0919	0.0100	0.1019	9.815	17.94	6.650	119.20	
38.46	0.2090	0.0261	0.2351	4.251	14.92	1.551	23.15	
42.64	0.2299	0.0284	0.2583	3.966	15.94	1.475	23.50	16.058
40.32	0.1988	0.0297	0.2285	4.365	17.48	1.380	24.10	
81.00	0.2554	0.0206	0.2760	3.622	21.93	0.475	10.40	
95.38	0.2733	0.0360	0.3093	3.238	25.21	0.437	11.03	21.619
78.40	0.2519	0.0306	0.2825	3.539	18.31	0.521	9.55	
136.70	0.2703	0.0374	0.3077	3.253	12.22	0.183	2.24	
133.00	0.2620	0.0329	0.2949	3.390	13.45	0.180	2.42	13.432
131.20	0.2548	0.0328	0.2876	3.480	14.67	0.179	2.62	
10.00	0.0790	0.0112	0.0902	11.090	18.48	6.440	118.95	
11.20	0.0942	0.0073	0.1015	9.850	18.37	6.600	121.20	18.331
10.40	0.0888	0.0067	0.0955	10.470	18.15	6.700	121.70	
23.12	0.1522	0.0113	0.1635	6.110	15.44	4.035	62.30	
24.22	0.1595	0.0137	0.1732	5.770	15.03	4.160	62.53	15.506
22.74	0.1463	0.0101	0.1564	6.395	16.09	3.820	61.46	
42.40	0.2001	0.0233	0.2234	4.480	15.42	2.145	33.08	
45.48	0.2181	0.0193	0.2374	4.210	15.68	2.120	33.24	15.499
48.46	0.2328	0.0225	0.2553	3.918	15.40	2.150	33.11	
88.80	0.2584	0.0246	0.2830	3.535	19.83	0.755	14.98	
71.28	0.2170	0.0239	0.2409	4.150	16.82	0.835	14.07	17.416
82.90	0.2375	0.0484	0.2859	3.500	15.83	0.860	13.62	
141.80	0.2582	0.0394	0.2976	3.361	14.33	0.295	4.23	
122.60	0.2141	0.0276	0.2417	4.145	19.67	0.266	5.23	16.987
130.60	0.2317	0.0334	0.2651	3.775	17.25	0.272	4.69	
168.80	0.2021	0.0396	0.2417	4.145	19.00	0.136	2.58	
151.70	0.1923	0.0261	0.2184	4.565	18.00	0.137	2.46	19.505
187.30	0.2035	0.0580	0.2615	3.821	21.67	0.131	2.84	

Tabel 26. Experiment 3. Cultuurproeven met de gronden: Mantinge, N.O.P. en Wageningen
Pot experiments with the soil types: Mantinge, N.O.P. and Wageningen

Pot no.	g g grond per pot *g soil per pot*	F mg P_2O_5 toegevoegd per pot *mg P_2O_5 added per pot*	$100 \frac{F}{g}$	g droge stof per 10 planten *dry matter of 10 plants* korrels *grains*	stro *straw*	totaal *total*	mg P_2O_5 per 10 planten *per 10 plants* korrels *grains*	stro *straw*	totaal *total* P	p = P − D (D = 2.4 mg P_2O_5)	Fractie van toegevoegd ^{32}P in 10 planten *Fraction of added ^{32}P in 10 plants* korrels *grains* $\frac{rk}{R}$	stro *straw* $\frac{rs}{R}$	totaal/*total* $\frac{r}{R} = \frac{rk+rs}{R}$	$\frac{R}{r}$	$L = \left(\frac{R}{r} p - F\right) \cdot \frac{100}{g}$ mg P_2O_5 per 100 g grond (*soil*)	10^4 G (gewicht van L) (*weight of L*)	10^4 GL	$\bar{L} = \frac{[GL]}{[G]}$
a. Grond/*Soil type:* Mantinge																		
1	600	0	0	0.71	1.59	2.30	2.6	0.84	3.44	1.04	0.0694	0.0155	0.0849	11.780	2.04	175.5	358.0200	
2	,,	,,	,,	0.70	1.68	2.38	2.3	1.04	3.34	0.94	0.0628	0.0196	0.0824	12.130	1.90	178.7	339.5300	1.696
3	,,	,,	,,	0.56	1.34	1.90	2.3	0.63	2.93	0.53	0.0612	0.0098	0.0710	14.090	1.24	212.6	263.6240	
4	,,	48.75	8.125	3.53	3.46	6.99	15.3	2.74	18.04	15.64	0.2057	0.0337	0.2394	4.185	2.78	15.47	43.0066	
5	,,	,,	,,	3.00	3.03	6.03	13.8	2.08	15.88	13.48	0.1889	0.0270	0.2159	4.640	2.29	16.35	37.4415	2.794
6	,,	,,	,,	3.19	3.56	6.75	16.2	2.86	19.06	16.66	0.2081	0.0353	0.2434	4.105	3.39	14.22	48.2058	
7	,,	97.50	16.25	6.53	6.48	13.01	38.2	5.10	43.30	40.90	0.2865	0.0388	0.3253	3.078	4.73	14.29	20.2681	
8	,,	,,	,,	6.27	6.30	12.57	29.6	4.30	33.90	31.50	0.2312	0.0302	0.2614	3.825	3.83	4.510	17.2733	3.546
9	,,	,,	,,	6.40	6.10	12.50	31.2	4.30	35.50	33.10	0.2682	0.0286	0.2968	3.365	2.30	5.105	11.7415	
10	,,	195	32.50	16.99	14.17	31.16	79.5	8.14	87.64	85.24	0.3365	0.0308	0.3673	2.721	6.17	1.218	7.5151	
11	,,	,,	,,	17.33	14.84	32.17	83.5	8.86	92.36	89.96	0.3632	0.0337	0.3969	2.520	5.20	1.270	6.6040	5.673
12	,,	,,	,,	17.67	15.05	32.72	86.1	7.28	93.38	90.98	0.3683	0.0289	0.3972	2.518	5.67	1.243	7.0478	
13	,,	390	65.0	20.49	20.98	41.47	175.2	43.5	218.7	216.30	0.4270	0.1079	0.5349	1.870	2.42	0.374	0.9051	
14	,,	,,	,,	20.05	20.47	40.52	170.8	36.9	207.7	205.30	0.4200	0.1000	0.5200	1.922	0.75	0.386	0.2895	1.770
15	,,	,,	,,	19.36	21.33	40.69	164.3	35.8	200.1	197.70	0.4010	0.0889	0.4899	2.040	2.17	0.376	0.8159	
16	,,	585	97.5	19.27	21.08	40.35	178.0	142.5	320.5	318.10	0.2918	0.2363	0.5281	1.893	2.92	0.168	0.4906	
17	,,	,,	,,	19.04	21.21	40.25	186.3	129.9	316.2	313.80	0.3037	0.2165	0.5202	1.922	3.00	0.168	0.5040	2.834
18	,,	,,	,,	21.03	22.15	43.18	197.7	127.7	325.4	323.00	0.3245	0.2132	0.5377	1.860	2.58	0.167	0.4309	
b. Grond/*Soil type:* N.O.P.																		
37	600	0	0	4.32	3.97	8.29	22.8	3.10	25.90	23.50	0.3590	0.0387	0.3977	2.517	9.85	24.450	240.8325	
38	,,	,,	,,	3.88	3.87	7.75	23.0	3.34	26.34	23.94	0.3600	0.0470	0.4070	2.455	9.78	24.780	242.3484	9.853
39	,,	,,	,,	4.63	4.28	8.91	23.4	2.96	26.36	23.96	0.3585	0.0426	0.4011	2.493	9.93	24.020	238.5186	
40	,,	48.75	8.125	10.25	10.05	20.30	44.5	3.98	48.48	46.08	0.4235	0.0362	0.4597	2.177	8.59	7.800	67.0020	
41	,,	,,	,,	10.26	10.38	20.64	44.0	3.80	47.80	45.40	0.4195	0.0377	0.4572	2.184	8.39	7.910	66.3649	8.620
42	,,	,,	,,	10.14	10.20	20.34	44.1	4.72	48.82	46.42	0.4110	0.0435	0.4545	2.201	8.89	7.560	67.2084	
43	,,	97.50	16.25	13.89	14.51	28.40	56.8	6.55	63.35	60.95	0.3400	0.0360	0.3760	2.660	10.77	2.850	30.6945	
44	,,	,,	,,	14.05	14.41	28.46	61.5	7.30	68.80	66.40	0.3838	0.0426	0.4264	2.341	9.67	3.070	29.6869	10.099
45	,,	,,	,,	13.54	13.45	26.99	60.6	6.56	67.16	64.76	0.3750	0.0385	0.4135	2.420	9.90	3.000	29.7000	
46	,,	195	32.50	18.50	18.29	36.79	97.3	10.9	108.20	105.80	0.3998	0.0462	0.4460	2.241	7.00	1.190	8.3300	
47	,,	,,	,,	16.39	17.87	34.26	94.9	12.7	107.60	105.20	0.3881	0.0515	0.4396	2.277	7.45	1.170	8.7165	7.148
48	,,	,,	,,	17.54	18.16	35.70	96.2	12.0	108.20	105.80	0.3948	0.0509	0.4457	2.242	7.00	1.190	8.3300	
49	,,	390	65.0	18.98	19.93	38.91	140.7	32.6	173.30	170.90	0.3023	0.0822	0.3845	2.600	9.00	0.328	2.9520	
50	,,	,,	,,	17.70	19.19	36.89	138.0	34.3	172.30	169.90	0.2962	0.0845	0.3807	2.624	9.17	0.328	3.0078	7.432
51	,,	,,	,,	18.17	19.25	37.42	135.8	34.0	169.80	167.40	0.3226	0.0785	0.4011	2.493	4.42	0.360	1.5912	
52	,,	585	97.5	18.24	19.36	37.60	149.6	76.0	225.60	223.20	0.2398	0.1235	0.3633	2.753	4.92	0.163	0.8020	
53	,,	,,	,,	18.30	20.16	38.46	148.7	80.6	229.30	226.90	0.2352	0.1283	0.3635	2.752	6.58	0.160	1.0528	5.772
54	,,	,,	,,	18.97	21.62	40.59	147.3	84.4	231.70	229.30	0.2366	0.1330	0.3696	2.707	5.83	0.162	0.9445	
c. Grond/*Soil type:* Wageningen																		
55	600	0	0	20.85	21.54	42.39	143.0	15.8	158.8	156.4	0.3020	0.0387	0.3407	2.936	76.5	0.424	32.4360	
56	,,	,,	,,	20.12	20.47	40.59	149.0	20.2	169.2	166.8	0.3167	0.0554	0.3721	2.685	74.6	0.446	33.2716	76.646
57	,,	,,	,,	20.18	20.64	40.82	144.4	19.0	163.4	161.0	0.2930	0.0400	0.3330	3.002	79.1	0.397	31.4027	
58	,,	48.75	8.125	21.24	22.83	44.07	167.0	39.4	206.4	204.0	0.3348	0.0937	0.4285	2.335	71.2	0.395	28.1240	
59	,,	,,	,,	19.05	19.90	38.95	141.9	24.8	166.7	164.3	0.2788	0.0523	0.3311	3.020	74.6	0.361	26.9306	73.305
60	,,	,,	,,	20.63	21.73	42.36	157.4	31.8	189.2	186.8	0.3078	0.0702	0.3780	2.644	74.3	0.366	27.1938	
61	,,	97.50	16.25	21.09	21.32	42.41	170.8	36.3	207.1	204.7	0.2807	0.0629	0.3436	2.913	83.1	0.249	20.6919	
62	,,	,,	,,	20.34	21.44	41.78	162.8	37.6	200.4	198.0	0.3037	0.0710	0.3747	2.666	71.7	0.316	22.6572	74.801
63	,,	,,	,,	20.55	20.61	41.16	161.9	26.0	187.9	185.5	0.3043	0.0513	0.3556	2.815	70.7	0.265	18.7355	
64	,,	195	32.50	20.06	21.21	41.27	185.1	102.8	287.9	285.5	0.2624	0.1524	0.4148	2.412	82.3	0.182	14.9786	
65	,,	,,	,,	19.72	21.43	41.15	174.0	99.5	273.5	271.1	0.2478	0.1451	0.3929	2.543	82.4	0.182	14.9968	81.860
66	,,	,,	,,	20.55	23.31	43.86	176.6	120.2	296.8	294.4	0.2535	0.1795	0.4330	2.312	80.9	0.186	15.0474	
67	,,	390	65.0	20.09	21.77	41.86	192.5	239.5	432.0	429.6	0.2234	0.2786	0.5020	1.991	77.5	0.111	8.6025	
68	,,	,,	,,	17.35	21.04	38.39	165.7	251.5	417.2	414.8	0.1937	0.2966	0.4903	2.039	75.9	0.114	8.6526	76.526
69	,,	,,	,,	18.57	22.93	41.50	178.0	229.2	407.2	404.8	0.2053	0.2721	0.4774	2.096	76.2	0.113	8.6106	
70	,,	585	97.5	17.93	22.55	40.48	189.7	336.6	526.3	523.9	0.1725	0.3196	0.4921	2.032	79.5	0.069	5.4855	
71	,,	,,	,,	17.29	22.18	39.47	185.0	331.3	516.3	513.9	0.1553	0.2941	0.4494	2.226	92.8	0.061	5.6608	88.254
72	,,	,,	,,	18.87	22.38	41.25	186.9	313.9	500.8	498.4	0.1557	0.2792	0.4349	2.300	93.7	0.060	5.6220	

TABEL 27. Experiment 4. E-waarden en pH van Wageningen-grond bij extractie met oplossingen van gevarieerde NaCl-en fosfaatconcentratie.
E-values and pH of Wageningen soil when extracted with solutions of various NaCl and phosphate concentrations.

NaCl-concentratie van extractievloeistof *NaCl concentration of the extractant*	F: mg P_2O_5 per 200 ml in extractievloeistof *in extractant*	Analyse no	mg P_2O_5 per 2000 ml = per 100 g grond/*soil* in extract	R	$E + 100 \frac{F}{g}$	100 F	E: mg P_2O_5 per 100 g grond/*soil*	$\bar{E}$: mg P_2O_5 per 100 g grond/*soil*	pH: begin (extractievloeistof) (*extractant*)	pH: eind (filtraat) (*filtrate*)
0 (water)	5.00	1	54.4	2.169	118.1	50.0	68.1	65.8	6.02	6.17
		2	52.4	2.162	113.5	50.0	63.5			6.18
	10.00	3	95.2	1.699	161.8	100.0	61.8	59.9	5.42	6.05
		4	92.0	1.718	158.0	100.0	58.0			6.01
	15.00	5	132.8	1.535	203.7	150.0	53.7	54.2	5.60	5.94
		6	134.4	1.522	204.6	150.0	54.6			5.94
	25.00	7	223.0	1.366	304.4	250.0	54.4	55.1	5.10	5.83
		8	224.0	1.364	305.8	250.0	55.8			5.81
0.5 N	5.00	9	34.8	3.700	128.8	50.0	78.8	79.4	5.29	5.18
		10	34.8	3.732	129.9	50.0	79.9			5.21
	10.00	11	75.2	2.387	179.7	100.0	79.7	76.8	4.84	5.12
		12	73.2	2.376	173.9	100.0	73.9			5.04
	15.00	13	114.8	2.017	231.3	150.0	81.3	82.2	4.75	5.03
		14	116.8	1.995	233.0	150.0	83.0			4.95
	25.00	15	204.0	1.610	328.1	250.0	78.1	80.7	4.69	4.91
		16	205.0	1.626	333.3	250.0	83.3			4.99
1.0 N	5.00	17	30.4	4.295	130.6	50.0	80.6	80.6	5.25	4.87
		18	30.4	4.295	130.6	50.0	80.6			5.00
	10.00	19	67.6	2.625	177.7	100.0	77.7	76.4	5.19	4.81
		20	67.6	2.591	175.1	100.0	75.1			4.82
	15.00	21	109.2	2.112	230.5	150.0	80.5	78.5	5.09	4.80
		22	109.6	2.067	226.4	150.0	76.4			4.75
	25.00	23	200.0	1.667	333.4	250.0	83.4	82.2	4.87	4.75
		24	196.0	1.689	331.0	250.0	81.0			4.71
2.0 N	5.00	25	25.6	5.100	130.6	50.0	80.6	82.7	4.93	4.68
		26	26.0	5.180	134.8	50.0	84.8			4.64
	10.00	27	60.8	2.960	180.0	100.0	80.0	83.0	4.56	4.60
		28	62.0	3.000	186.0	100.0	86.0			4.65
	15.00	29	100.0	2.332	233.2	150.0	83.2	82.7	4.40	4.51
		30	100.0	2.322	232.2	150.0	82.2			4.53
	25.00	31	188.8	1.770	334.0	250.0	84.0	85.0	4.30	4.45
		32	188.8	1.780	336.0	250.0	86.0			4.48

TABEL 28. Experiment 5, E-waarden en pH. Extractievloeistof 0.5 N NaCl.
E-values and pH. Extractant 0.5 N NaCl.

Grond *Soil type*	F mg P_2O_5 per 200 ml in extractievloeistof *(in extractant)*	Analyse no.	mg P_2O_5 per 2000 ml = per 100 g grond *(soil)* in extract	$\frac{R}{r}$	$E + 100 \frac{F}{g}$	$100 \frac{F}{g}$	E mg P_2O_5 per 100 g grond/*soil*	$\bar{E}$ mg P_2O_5 per 100 g grond/*soil*	pH filtraat *(filtrate)*
a. Mantinge	0	1	0.98	133	130	0	130	137	4.52
	0	2	0.98	147	144	0	144		4.58
	6.0	3	4.50	18.6	83.7	60.0	23.7	23.8	4.79
	6.0	4	4.80	17.5	83.8	60.0	23.8		4.69
	7.5	5	7.40	12.5	92.5	75.0	17.5	18.3	4.72
	7.5	6	7.40	12.7	94.0	75.0	19.0		4.70
	10.0	7	14.2	7.60	108.0	100.0	8.0	11.0	4.64
	10.0	8	14.6	7.80	114.0	100.0	14.0		4.71
	15.0	9	35.0	4.50	157.5	150.0	7.5	10.3	4.65
	15.0	10	35.4	4.60	163.0	150.0	13.0		4.69
	30.0	11	131.2	2.32	304.5	300.0	4.5	4.5	4.53
	30.0	12	131.2	2.32	304.5	300.0	4.5		4.55
b. Oss	0	13	0.98	156	153	0	153	122	4.70
	0	14	0.71	128	91	0	91		4.55
	6.0	15	2.40	42.70	106.8	60.0	46.8	48.5	4.72
	6.0	16	2.40	46.70	112.1	60.0	50.1		4.71
	7.5	17	3.00	38.20	114.6	75.0	39.6	38.4	4.60
	7.5	18	2.80	40.00	112.0	75.0	37.0		4.60
	10.0	19	5.30	27.55	146.0	100.0	46.0	37.2	4.70
	10.0	20	5.30	24.20	128.3	100.0	28.3		4.62
	15.0	21	13.90	13.93	193.8	150.0	43.8	42.2	4.68
	15.0	22	14.10	13.51	190.5	150.0	40.5		4.54
	30.0	23	67.0	4.70	315.0	300.0	15.0	13.5	4.68
	30.0	24	65.8	4.74	312.0	300.0	12.0		4.60
c. N.O.P.	0	25	0.62	14.53	9.0	0	9.0	10.1	7.92
	0	26	0.71	15.62	11.1	0	11.1		7.92
	6.0	27	31.2	2.24	68.9	60.0	8.9	8.1	7.79
	6.0	28	30.0	2.24	67.2	60.0	7.2		7.80
	7.5	29	37.6	2.17	81.5	75.0	6.5	6.0	7.79
	7.5	30	38.8	2.14	83.0	75.0	5.5		7.71
	10.0	31	57.2	1.87	107.0	100.0	7.0	8.0	7.71
	10.0	32	56.8	1.92	109.0	100.0	9.0		7.62
	15.0	33	96.4	1.65	159.0	150.0	9.0	9.0	7.61
	15.0	34	96.4	1.65	159.0	150.0	9.0		7.60
	30.0	35	202.0	1.53	308.5	300.0	8.5	7.8	7.31
	30.0	36	206.0	1.49	307.0	300.0	7.0		7.31

TABEL 29. Experiment 6. E-waarden en pH. *E-values and pH.*
Extractievloeistof/*Extractant* 0.01 M $CaCl_2$, F = 5.07 mg P_2O_5/200 ml

Grond *Soil type*	Analyse no.	mg P_2O_5 per 2000 ml = per 100 g grond/*soil*	$\frac{R}{r}$	$E + 100 \frac{F}{g}$	$100 \frac{F}{g}$	E mg P_2O_5 per 100 g grond/*soil*	$\bar{E}$ mg P_2O_5 per 100 g grond/*soil*	pH filtraat *(filtrate)*
Mantinge	1	2.64	19.92	52.6	50.7	1.9	1.9	4.08
	2	2.64	19.94	52.6	50.7	1.9		4.02
Oss	3	1.56	44.85	69.9	50.7	19.2	21.4	3.92
	4	1.54	48.45	74.3	50.7	23.6		4.02
N.O.P.	5	13.06	4.61	60.1	50.7	9.4	9.2	7.28
	6	13.90	4.30	59.7	50.7	9.0		7.18

TABEL 30. Experiment 7. E-citr-waarden bij extractie met citroenzuuroplossingen van verschillende concentraties.
E-citr values of soils, extracted with solutions of citric acid of various concentrations.

Citroenzuur-concentratie *Citric acid concentration*	$\frac{100}{g}$ p mg P_2O_5 per 1000 ml extract = per 100 g grond (*soil*)	$\frac{r}{R}$	$\frac{R}{r}$	E-citr. mg P_2O_5 per 100 g grond (*soil*)	$\bar{E}$-citr. mg P_2O_5 per 100 g grond (*soil*)
a. Mantinge					
	5.93	0.745	1.341	7.95	
1%	5.75	0.750	1.333	7.66	7.86
	5.99	0.747	1.339	8.01	
	6.25	0.804	1.244	7.78	
2%	6.17	0.797	1.254	7.75	7.76
	6.25	0.800	1.250	7.81	
	6.57	0.824	1.213	7.97	
3%	6.60	0.819	1.221	8.06	7.95
	6.43	0.817	1.224	7.86	
b. Oss					
	5.0	0.109	9.150	45.75	
0.5%	4.9	0.106	9.410	46.10	46.10
	4.9	0.106	9.480	46.45	
	6.7	0.144	6.930	46.45	
1%	6.8	0.147	6.780	46.05	45.98
	6.7	0.147	6.780	45.45	
	8.7	0.189	5.295	46.05	
2%	8.6	0.188	5.320	45.75	45.27
	8.4	0.191	5.240	44.00	
	9.6	0.216	4.640	44.50	
3%	9.4	0.214	4.680	44.00	44.43
	9.7	0.216	4.615	44.80	
	14.7	0.347	2.883	42.30	
10%	15.0	0.344	2.900	43.50	43.27
	15.0	0.341	2.932	44.00	
c. Dubbeldam					
	4.60	0.394	2.540	11.70	
1%	4.68	0.423	2.365	11.08	11.70
	5.18	0.424	2.360	12.22	
	16.27	0.755	1.325	21.56	
2%	15.70	0.755	1.323	20.80	21.09
	15.83	0.756	1.322	20.96	
	21.40	0.813	1.230	26.30	
3%	21.35	0.813	1.230	26.21	26.08
	21.15	0.820	1.219	25.78	
d. Wageningen					
	107.4	0.812	1.230	132.1	
1%	107.4	0.809	1.237	132.9	133.0
	107.4	0.799	1.251	134.5	
	121.2	0.836	1.197	145.0	
2%	122.2	0.830	1.205	147.3	146.2
	120.4	0.824	1.213	146.2	
	129.6	0.845	1.183	153.4	
3%	131.8	0.845	1.183	156.0	154.5
	131.6	0.854	1.171	154.2	

TABEL 31. Experiment 9. Cultuurproef (haver) met gevarieerde ^{32}P-dosis.
Potexperiment (oats) at various ^{32}P levels.
Grond/*soil type*: Mantinge. Fosfaatbemesting/*Phosphate application:* 390 mg P_2O_5 per pot.

Pot no.	µC ^{32}P per pot	g droge stof per 10 planten *g dry matter of 10 plants*			mg P_2O_5 per 10 planten *mg P_2O_5 in 10 plants*			p = P–D (D = 2.4 mg P_2O_5)	Fractie van toegevoegd ^{32}P in 10 planten *Fraction of the added ^{32}P in 10 plants*		
		korrels *grains*	stro *straw*	totaal *total*	korrels *grains*	stro *straw*	totaal *total* P		korrels *grains* $\frac{rk}{R}$	stro *straw* $\frac{rs}{R}$	totaal/*total* $\frac{rk+rs}{R}$
136	0	17.70	20.90	38.60	153.90	56.00	209.90	207.50			
137	0	18.10	20.69	38.79	167.20	42.45	209.65	207.25			
138	25	18.02	20.22	38.24	162.10	59.20	221.30	218.90	0.4460	0.1467	0.5927
139	25	18.32	19.77	38.09	160.40	50.85	211.25	208.85	0.4440	0.1258	0.5698
140	50	17.41	20.62	38.03	150.00	56.95	206.95	204.55	0.3922	0.1439	0.5361
141	50	17.65	20.55	38.20	159.00	60.15	219.15	216.75	0.3745	0.1431	0.5176
142	100	17.23	20.46	37.69	161.30	56.90	218.20	215.80	0.4195	0.1355	0.5550
143	100	18.39	20.99	39.38	167.20	53.00	220.20	217.80	0.3839	0.1289	0.5128
144	200	18.51	20.28	38.79	163.20	53.60	216.80	214.40	0.4340	0.1321	0.5661
145	200	18.77	21.47	40.24	166.60	46.10	212.70	210.30	0.4130	0.1152	0.5282
146	500	17.30	21.16	38.46	159.30	57.00	216.30	213.90	0.3867	0.1490	0.5357
147	500	16.67	20.75	37.42	156.90	57.80	214.70	212.30	0.3386	0.1453	0.4839
148	1000	9.33	23.66*	32.99	117.00	116.80	233.80	231.40	0.2752	0.2718	0.5470
149	1000	10.81	23.35*	34.16	126.80	93.50	220.30	217.90	0.2982	0.2092	0.5074

* Inclusief uitstoeling/*Including young shoots.*

$\bar{p} = 215.24$

$\frac{\bar{r}}{R} = 0.5377$

SAMENVATTING

HOOFDSTUK I

DE UITWISSELING VAN FOSFAATIONEN IN DE GROND

Daar minerale voedingsstoffen uitsluitend in opgeloste toestand door de plantewortels worden opgenomen, hangt de waarde van de voorraad in de grond voor een groot deel af van de snelheid, waarmee deze stoffen zich uit de vaste bestanddelen naar de bodemoplossing kunnen verplaatsen.

De hoeveelheid fosfaat, die de bodemoplossing in de bewortelde zône bevat, is in normale gevallen geheel ontoereikend om in de totale fosfaatbehoefte van de plant te voorzien. De fosfaatvoorziening hangt dus doorgaans voor een zeer groot deel af van de hoeveelheid fosfaat, die de grond kan naleveren.

Nalevering is het netto-effect van uitwisselingsreacties in de grond, indien door onttrekking van fosfaationen aan de bodemoplossing het evenwicht is verstoord.

Voor een wiskundige beschrijving van het verloop van de uitwisselingsreacties in een grondsuspensie geeft alleen de toestand van evenwicht een bruikbaar uitgangspunt. Met uitsluitend chemische methoden kunnen in de evenwichtstoestand echter geen waarnemingen van het verloop der reacties worden gedaan. Immers zijn dan de concentraties constant.

Wanneer aan een in evenwichtstoestand verkerende grondsuspensie een zeer geringe hoeveelheid ^{32}P als fosfaationen wordt toegevoegd, blijft het evenwicht voor de niet-radioactieve fosfaationen (^{31}P) gehandhaafd.

Doordat ^{31}P en ^{32}P chemisch identiek zijn, kan het verloop van de reacties van de niet radioactieve fosfaationen dan toch – in de evenwichtstoestand – worden bestudeerd, namelijk aan de hand van waarnemingen van de daling van de radioactiviteit van de oplossing. (Grafieken 1a tot en met 1d)

Deze daling van de radioactiviteit laat zich beschrijven als de som van een aantal e-machtsfuncties van de tijd.

Door een bepaalde grafische bewerking kunnen de waarden van de parameters der functies worden bepaald (grafieken 2a en 2b).

Dit is gedaan voor een viertal gronden, aangeduid als: Mantinge, Oss, N.O.P. en Wageningen, waarmee ook cultuurproeven werden uitgevoerd (tabel 4).

Bij de interpretatie van de uitkomsten is het van belang zich te realiseren, dat elk van de e-machtsfuncties niet het verloop van een ware, maar dat van een *fictieve* reactie beschrijft. De parameters hebben dus ook betrekking op deze fictieve reacties.

Mede hierdoor zijn de belangrijkste conclusies, die kunnen worden getrokken, in hoofdzaak van kwalitatieve aard, namelijk:

a. dat het isotopisch uitwisselbare bodemfosfaat niet mag worden opgevat als een homogene fractie van de fosfaatvoorraad in de grond.

b. dat de reactiesnelheden voor de verschillende fosfaatcomponenten zéér sterk uiteen kunnen lopen.

c. dat de totale hoeveelheid van de isotopisch uitwisselbare fractie van het bodemfosfaat mede door het feit, dat deze niet homogeen is, principieel geen

goede maat voor de fosfaatvruchtbaarheid van de grond kan zijn, in het bijzonder niet bij een zeer beperkte opnameduur.

HOOFDSTUK II

DE ISOTOPISCH UITWISSELBARE FRACTIE VAN HET BODEMFOSFAAT

Door toepassing van het zogenaamde isotopenverdunnings-principe kan in cultuurproeven en in proeven met grondsuspensies, waarbij de grond is gemengd met $^{32}PO_4$ in opgeloste toestand, in principe de hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat worden berekend.

De berekening is gebaseerd op de veronderstelling, dat in het experiment de toestand van isotopisch evenwicht is bereikt voor alle aan de uitwisselingsreacties tussen de bestanddelen van de grond deelnemende fosfaatcomponenten.

Is deze veronderstelling niet juist, dan heeft de uitkomst van de berekening uiteraard niet de genoemde daaraan verbonden betekenis.

In dit hoofdstuk is onder meer nagegaan welke betekenis de berekende waarde – aangeduid als L-waarde in cultuurproeven en als E-waarde in proeven met grondsuspensies – kan hebben, wanneer de toestand van isotopisch evenwicht niet is bereikt.

Tijdens de opnameperiode is dan de specifieke activiteit (s.a.) van de fosfaatcomponenten welke aan de reacties deelnemen, onderling nog niet gelijk geworden.

Bij een gegeven mengverhouding van $^{32}PO_4$ en grond is de L- of E-waarde voor die grond bepaald door de s.a. van het door de plant opgenomen fosfaat. In feite is dit het gewogen gemiddelde van de s.a. van alle in de loop van de opnameperiode door de plant opgenomen fosfaatfracties. Wanneer deze fosfaatfracties onderling verschillen in s.a., hangt de s.a. van het in totaal opgenomen fosfaat dus mede af van de onderlinge verhouding van de hoeveelheden die van de verschillende fosfaatfracties zijn opgenomen. Dezelfde afhankelijkheid geldt dan ook voor de L-waarde.

NYE en FOSTER (1958) voerden cultuurproeven uit met verschillende soorten planten welke, onder overigens gelijke omstandigheden, zeer verschillende hoeveelheden fosfaat aan een bepaalde grond onttrokken. In deze proeven bleek de L-waarde vrijwel constant te zijn. Hieruit werd onder meer afgeleid, dat het door de planten opgenomen fosfaat in alle gevallen (vrijwel uitsluitend) afkomstig moet zijn geweest uit componenten van het bodemfosfaat met eenzelfde s.a.

Hoewel deze componenten onderling tot isotopisch evenwicht zijn gekomen, is toch de mogelijkheid niet uitgesloten, dat de grond nog andere – eveneens aan de reacties deel genomen hebbende – fosfaatcomponenten met waarschijnlijk lagere s.a. bevatte.

Het constant zijn van de L-waarde in dit soort proeven is dus geen bewijs, dat deze waarde de totale hoeveelheid aan de reacties deelnemend bodemfosfaat aangeeft.

Een andere benadering van dit probleem krijgt men door L-waarden te bepalen van een grond, waarin het ^{32}P-distributie-patroon in een proefreeks is gevarieerd.

Bij bemesting van een grond met gevarieerde hoeveelheden gemerkt fosfaat kan echter zowel het ^{32}P-distributie-patroon als de hoeveelheid bodemfosfaat,

die na een bepaalde reactietijd eenzelfde s.a. heeft als het bodemfosfaat in de bodemoplossing, veranderen.

Eventueel dan optredende significante verschillen tussen de L-waarden zijn het gecombineerde effect van genoemde veranderingen veroorzaakt door het in verschillende mate reageren van bestanddelen van de grond met het toegediende fosfaat.

Grote variaties in de hoeveelheid toegediend fosfaat hebben echter meestal slechts een zeer geringe invloed op de L-waarde (FRIED en DEAN 1952, LARSEN 1952, GUNNARSSON en FREDERIKSSON 1952). Dit maakt het waarschijnlijk, dat het toch in vele gevallen wel een goede benaderende waarde is voor een reële hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat.

De L-waarde is echter geen directe maat voor de hoeveelheid fosfaat, die planten werkelijk uit de grond opnemen (SCOTT RUSSELL 1959). De opname van fosfaat wordt mede bepaald door een aantal andere factoren, deels samenhangend met eigenschappen van de grond, deels met die van de planten en met de algemene ontwikkelingsvoorwaarden.

In principe wordt door de L-waarde echter één der factoren, namelijk het gehalte van de grond aan fosfaat, dat aan uitwisselingsreacties met de bodemoplossing deelneemt en als zodanig de fosfaat„pool" vormt, waar de plant uit kan putten, rechtstreeks aangegeven.

De bepaling van de L-waarde is van betekenis als onderdeel van fundamenteel onderzoek naar de werking van factoren, welke de opneembaarheid van het fosfaat in de grond beperken.

Immers kan met dit gegeven worden berekend, welk deel van het aan de reacties deelnemend fosfaat in de grond *niet* door de planten is opgenomen.

Proeven met een viertal gronden gaven L-waarden als uitkomsten, die voor de proefobjecten van elk der gronden een zekere variabiliteit vertonen (tabel 10).

De statistische betrouwbaarheid der uitkomsten verschilt sterk, voornamelijk in samenhang met de mengverhouding van grond en fosfaat (vergelijking 43, appendix III).

In een enkel controleerbaar geval (de sterk fosfaatfixerende Oss-grond) is er aanleiding om tot een significante verandering van de L-waarde te concluderen, namelijk bij toediening van relatief geringe hoeveelheden fosfaat. Uitgaande van het proefobject „carrier-free ^{32}P" doorloopt hier de L-waarde bij opklimmende fosfaatbemesting een minimum, een verschijnsel dat ook in de proeven van FRIED en DEAN (1952) tot uitdrukking komt (tabel 7 en grafiek 7).

Een verklaring hiervoor is, dat bij toediening van zeer geringe hoeveelheden fosfaat vrijwel uitsluitend het ^{32}P-distributie-patroon op een bepaalde wijze verandert, terwijl pas bij hogere hoeveelheden fosfaat de invloed van een wezenlijke toename van de hoeveelheid aan de reacties deelnemend bodemfosfaat op de L-waarde overheerst.

Voor de proefobjecten met éénzelfde mengverhouding van fosfaat en grond, doch verschillende hoeveelheden grond per pot, blijken de verschillen tussen de L-waarden niet significant te zijn (tabel 8). Toch zijn er dan aanzienlijke verschillen tussen de opgenomen hoeveelheden fosfaat.

Dit is in overeenstemming met de waarnemingen in de eerder genoemde proeven van NYE en FOSTER (1958) met verschillende soorten planten, waarbij eveneens verschillende hoeveelheden fosfaat aan eenzelfde grond zijn onttrokken en de L-waarde toch constant is.

De activiteit van de wortels heeft dus noch invloed op het ^{32}P-distributiepatroon noch op de hoeveelheid aan de reacties deelnemend fosfaat.

In proeven met grondsuspensies zijn volgens hetzelfde principe E-waarden berekend. De L- en de E-waarden van de onderzochte gronden stemmen vrij goed overeen (tabel 16). De betrouwbaarheid van de uitkomsten is echter door verschillende oorzaken – vooral voor gronden met een lage fosfaatverzadigingsgraad – slechts gering.

Met toepassing van ^{32}P bij extractie van gronden met citroenzuuroplossingen van verschillende concentraties is aangetoond dat bij sommige gronden vrijwel alleen de *verdeling* van een bepaalde hoeveelheid fosfaat over vaste en vloeibare fase door de citroenzuurconcentratie wordt beïnvloed. Bij andere – vooral koolzure kalk bevattende – gronden neemt tevens de *hoeveelheid* onder deze omstandigheden aan de reacties deelnemend fosfaat met het opklimmen van de citroenzuurconcentratie toe (tabel 17, grafieken 8a en 8b).

In alle gevallen is de hoeveelheid aan de reacties deelnemend fosfaat aanmerkelijk hoger dan die, welke in cultuurproeven als L-waarde werd bepaald.

Door citroenzuuroplossingen worden dus fracties van het bodemfosfaat in de reacties betrokken, welke onder natuurlijke omstandigheden van de grond er niet aan deelnemen.

HOOFDSTUK III

DE VOOR PLANTEN OPNEEMBARE FRACTIE VAN HET FOSFAAT IN DE GROND

Op elk moment in de ontwikkelingsperiode van planten wordt het actuele niveau van de fosfaatvoorziening bepaald door de fosfaatconcentratie van de bodemoplossing.

De fosfaatvoorziening over de gehele ontwikkelingsperiode wordt echter bepaald door de hoeveelheid fosfaat, die de grond in de bewortelde zône kan naleveren èn door de snelheid van deze nalevering. Immers hiervan hangt af in welke mate de concentratie van de bodemoplossing op peil wordt gehouden bij een bepaalde snelheid van de fosfaatopname.

Er is aangenomen dat er een bepaalde, zéér lage, fosfaatconcentratie z is, waarbij de plant juist geen of slechts een verwaarloosbaar geringe hoeveelheid fosfaat meer kan opnemen.

De fosfaatconcentratie z bepaalt dan bij benadering de toestand van schijnevenwicht in de grond, waarbij zowel de fosfaatopname als de fosfaatnalevering tot stilstand komt.

De hoeveelheid Q mg P_2O_5, die per 100 g grond kan worden onttrokken tot de genoemde toestand van schijnevenwicht (fosfaatconcentratie z) is bereikt, is dan een karakteristieke grootheid voor de fosfaattoestand van de grond.

Indien in een cultuurproef met g gram van een grond de hoeveelheid $\frac{g}{100}Q$ mg P_2O_5 niet toereikend is om de planten – voor zover de overige factoren dat toelaten – tot volledige ontwikkeling te doen komen, kan tijdens of aan het eind van de ontwikkelingsperiode deze toestand van schijnevenwicht met de fosfaatconcentratie z worden bereikt. In dit geval zal de hoeveelheid $\frac{g}{100}Q$ mg P_2O_5 volledig zijn opgenomen.

In cultuurproeven met gevarieerde hoeveelheden grond met een bepaalde fosfaattoestand – tot een vast volume gemengd met kwartszand – zal, indien zich bij alle proefobjecten deze situatie voordoet, de opgenomen hoeveelheid fosfaat evenredig zijn met de hoeveelheid grond per pot.

Wanneer deze betrekking in proeven wordt waargenomen dan is – omgekeerd – de opgenomen hoeveelheid fosfaat gelijk te stellen aan de hoeveelheid $\frac{g}{100}$ Q mg P_2O_5 en kan Q worden berekend.

Q werd gedefinieerd als de *reële hoeveelheid opneembaar fosfaat per 100 g grond.*

In de met Oss-grond uitgevoerde cultuurproeven werd inderdaad in een vrij ruim variatiegebied van relatief lage fosfaattoestanden een evenredigheid tussen de hoeveelheid grond van een bepaalde fosfaattoestand en de opgenomen hoeveelheid fosfaat waargenomen (tabel 18, grafiek 11).

De waarde Q is van betekenis bij de bestudering van factoren, die de opneembaarheid van het fosfaat beïnvloeden (fosfaatfixatie). Een indruk van de hoeveelheid fosfaat, die (aanvankelijk) wèl aan de reacties deelneemt, doch niet behoort tot de reële hoeveelheid opneembaar fosfaat, krijgt men door vergelijking van de met ^{32}P bepaalde hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar fosfaat met de waarde Q (tabel 19).

Bovendien is Q een referentiewaarde voor grondonderzoek op fosfaat. Een directe samenhang tussen de uitkomsten van grondonderzoek en de werkelijk door planten opgenomen hoeveelheden fosfaat zou zich alleen dàn kunnen voordoen, wanneer de fosfaatopname nietdoor plantenphysiologische factoren is beperkt. Immers zijn bij het grondonderzoek deze factoren niet aanwezig.

Volgens de gegeven definitie van Q is deze waarde voor een bepaalde grond en fosfaattoestand een *chemische* grootheid die bepaald is door de fosfaatconcentratie z.

Het moet dus in principe mogelijk zijn de waarde Q ook door laboratoriumonderzoek van grond te bepalen, bijvoorbeeld door in grondsuspensies fosfaat aan grond te onttrekken door middel van een ionenuitwisselaar tot een toestand van schijnevenwicht is bereikt bij de fosfaatconcentratie z.

Ter oriëntering werd een proef met grondsuspensies en een mengsel van een anionen- en een kationenuitwisselaar uitgevoerd met Oss-grond met gevarieerde fosfaattoestand. De hoeveelheid ionenuitwisselaar werd daarbij ongeveer evenredig met de hoeveelheid aan de reacties deelnemend fosfaat in de grond gevarieerd, opdat zowel de verzadigingsgraad van de anionenuitwisselaar als de fosfaatconcentratie bij het einde van de proef voor de verschillende proefobjecten zo weinig mogelijk zouden verschillen.

De per 100 g grond onttrokken hoeveelheden fosfaat bleken zeer nauw samen te hangen met de Q-waarden voor overeenkomende fosfaattoestanden van de grond (tabel 21 en grafiek 15).

In verband met het oriënterend karakter van deze proef en de beperktheid van het materiaal is echter nader onderzoek naar de betekenis van het verkregen resultaat gewenst.

SUMMARY

CHAPTER I

THE EXCHANGE OF PHOSPHATE IONS IN THE SOIL

As the mineral nutrients are taken up by the plant roots from the soil solution, the value of the stock in the soil will mainly depend on the rate at which these elements can move from the solid phase into the soil solution.

The quantity of phosphate, which is contained in the soil solution of the rooting zone will usually be insufficient to cope with the phosphate requirement of the plant.

It is evident that the supply of phosphate to the plant will largely depend on the quantity of phosphate which is able to move from the solid phase into the soil solution. This supply is a net effect of exchange reactions in the soil in the case that the phosphate equilibrium has been upset due to phosphate uptake by the plants.

For a mathematical description of the kinetics of the exchange reactions in soil suspensions it is essential to depart from an equilibrium situation. With the aid of classical chemical methods it is impossible to determine the exchange rates in a system which is in equilibrium, because there are no concentration changes in any part of the system.

It may be supposed however that in a system in equilibrium, the actual phosphate concentration will not change if a very small quantity of ^{32}P is added.

On account of the fact that ^{31}P and ^{32}P behave chemically identical, the exponential removal of ^{32}P from the outside solution to the solid phase will enable an estimate of the various rate constants of the exchange reactions (graphs 1a–1d). The decrease in radioactivity of the outside solution may be described as the sum of a number of e-functions of the time. By means of a graphical analysis the values of the parameters of the functions may than be determined (graphs 2a and 2b).

This has been done for 4 soils, viz. Mantinge, Oss, N.O.P. and Wageningen (table 4). Also the pot experiments were done with the above mentioned soils.

It should be realized that each of the e-functions is related to a theoretical reaction. Therefore the parameters that are found are also related to these theoretical reactions.

The conclusions based on this kind of graphical analysis are therefore mainly of a qualitative nature and may be summarized as follows:

a. the isotopically exchangeable phosphate in the soil may not be considered as a homogeneous fraction of the soil phosphate.

b. the rate constants of the various exchange reactions may differ considerably.

c. the fraction of isotopically exchangeable phosphate in the soil is not homogeneous and therefore not a good estimate for the phosphate fertility of the soil, particularly if the duration of the uptake period is very short.

CHAPTER II

THE ISOTOPICALLY EXCHANGEABLE PHOSPHATE IN THE SOIL

The straight forward application of the isotopic dilution law enables an estimate of the quantity of isotopically exchangeable phosphate in the soil

both in experiments with plants and with soil suspensions. The calculation is based on the assumption that isotopic equilibrium has been reached for all participating exchange reactions between fractions of the solid phase and the soil solution. If this assumption is not justified because an equilibrium has not been attained, the results of the calculations have not the significance that might be expected. It has been investigated to which extent the calculated L-values in experiments with plants and E-values in experiments with soil suspensions, are modified when the systems are not in equilibrium. In that case the situation arises that during the growth period of the plants, the specific radioactivities (s.a.) of the phosphate components in the soil that participate in exchange reactions, have not reached the same value. For a particular ratio between radioactive phosphate and soil the L-value of that soil is entirely determined by the specific activity of the phosphate which has been taken up by the plant.

As a matter of fact this is a weighted mean of the specific activities of all fractions of soil phosphate which have been taken up by the plant during the uptake period.

The specific activity of the phosphate taken up by the plant during its growing period will be a weighted mean of the different specific activities of the various absorbed phosphate fractions and it is by means of this mean specific activity, that the L-value is calculated.

NYE and FOSTER (1958) compared various plant species under identical conditions. The quantity of phosphate taken up by these plants varied considerably. It appeared however that the L-value remained constant. The conclusion may be drawn therefore that the quantity of phosphate taken up by these plants was supplied by fractions of the soil phosphate with the same specific activity.

Although the most important components of the soil apparently have reached isotopic equilibrium, the possibility may not be excluded that other sources of phosphate which participate in slow exchange reactions would have a lower specific activity. Therefore the fact that the L-value remained constant is not a prove that this value indicates the total quantity of phosphate participating in phosphate exchange reactions.

Another approach of this problem is the determination of L-values in a soil in which the ^{32}P distribution between the various components of phosphate in the soil is varied. Application of various quantities of labeled phosphate to the soil will modify the ^{32}P distribution pattern. It is possible however that at the same time the quantity of soil phosphate which, after a particular reaction time has the same specific activity as the phosphate in the soil solution, has been changed.

The differences between the L-values which are obtained in such a situation are the results of both mentioned effects. These effects are caused by the fact that the soil reacts to different degrees with the applied phosphate.

It has been established however, that a great variation in the quantity of applied phosphate has a very small effect on the L-value (FRIED and DEAN 1952, LARSEN 1952, GUNNARSSON and FREDERIKSSON 1952).

It is very likely therefore that the L-value is a good estimate for the real quantity of isotopically exchangeable soil phosphate.

It is not expected that the L-value would be a direct estimate of the quantity of phosphate which plants are able to extract from the soil (SCOTT RUSSELL 1958).

The uptake of phosphate is determined by many other factors partly depending on the characteristics of the soil and environmental conditions, for an other part on the characteristics of the plants.

In principe the L-value determines one of the factors, namely the fraction of soil phosphate that participates in reactions with the soil solution; it is the pool of phosphate which reacts with the soil solution from which the plant takes up its phosphate requirements. The determination of the L-value is of importance for experimental research on factors which restrict the availability of phosphate to plants.

It is possible to calculate the fraction of the phosphate that participates in reactions in the soil but that has not been taken up by plants.

Experiments on four soils yielded L-values which showed a variability with regard to the experimental series (table 10). The statistical significance of the results differs greatly, particularly in respect of the ratio of soil and phosphate (equation 43, appendix III).

In one case (phosphate fixing Oss-soil) it was concluded that there was a significant change in L-value namely after the application of relatively small quantities of phosphate. Departing from the series with carrier free ^{32}P, the L-value exhibits a minimum when the quantity of added phosphate is increased. (table 7, graph 7).

This observation has also been made in experiments of FRIED and DEAN (1952).

This minimum may be explained on account of the fact that the application of very small quantities of phosphate will change particularly the distribution pattern of ^{32}P. At higher applications of phosphate the influence on the L-value becomes apparent because the quantity of phosphate participating in the exchange reactions has altered.

For the experimental series of a particular ratio of phosphate and soil but various quantities of soil per pot, the differences between the L-values were not significant (table 8).

However in that case considerable differences between the quantities of phosphate taken up by the plants were observed. This is in agreement with the observations made by NYE and FOSTER (1958) who used several plant species. In this case also different quantities of phosphate were taken up by the plants but the L-value remained constant.

The activity of the roots has apparently no influence on the ^{32}P distribution pattern and not on the quantity of phosphate participating in the reactions.

According to the same principle, E-values have been calculated for soil suspensions. The L- and E-values of the soils which were investigated agree rather good (table 16). The results however are not very reliable in the case that soils contain very low quantities of phosphate and have a low degree of phosphate saturation.

The extraction of soils with citric acid solutions of different concentrations, combined with the application of ^{32}P, has shown that for some soils only the distribution of certain phosphate fractions over the solid and liquid phase of the soil is influenced by the citric acid concentration.

In the case of other soils, i.e., soils containing calcium carbonate, the quantity of phosphate participating in the reactions increases with the citric acid concentrations (table 17, graphs 8a and 8b).

In all cases this quantity of phosphate is considerably higher than that which is determined in experiments as the L-value. It may therefore be concluded that,

when soils are extracted with citric acid solutions, fractions of the soil phosphate which normally do not participate in the exchange reactions become exchangeable.

CHAPTER III

THE FRACTION OF SOIL PHOSPHATE AVAILABLE TO PLANTS

At any moment during the development of plants the actual level of the phosphate supply is determined by the phosphate concentration in the soil solution. The phosphate supply during the entire development period of the plant is determined by the quantity of phosphate which the soil in the rooting zone is able to supply to the soil solution and by the rate at which this supply takes place. It is evident that this rate will determine to which extent the concentration of the soil solution is kept constant when phosphate is taken up by the plant.

If it is assumed that there exist a very low concentration of phosphate at which the plant is unable to take up phosphate or only a negligible small quantity, this concentration z will than determine the condition of apparent equilibrium in the soil whereby the phosphate uptake and phosphate supply are almost non existent.

The quantity Q mg P_2O_5 which can be extracted before the above described condition of apparent equilibrium (phosphate concentration z) has been reached, is characteristic for the phosphate condition of the soil.

If in an pot-experiment with g gr of a soil the quantity $\frac{g}{100}$ Q mg P_2O_5 is insufficient tot cope with the normal requirement of plants, it will be possible that during the development of the plants this condition of apparent equilibrium at a phosphate concentration z will be reached. In this case the quantity $\frac{g}{100}$ Q mg P_2O_5 will be taken up entirely by the plants.

In experiments with different quantities of soil of a particular phosphate status and mixed with quartz sand to a fixed volume, the quantity of phosphate taken up by the plants will be *proportional* to the quantity of soil per pot, provided this particular condition will occur at all series of the experiment. It may therefore be stated that in case the above mentioned relationship is observed, the quantity of phosphate that has been taken up by the plant may be taken equal to the quantity of $\frac{g}{100}$ Q mg P_2O_5 and consequently Q can be calculated.

Q has been defined as the *effective quantity of phosphate per 100 g soil available to plants.*

In the experiments which were done with Oss soil it was confirmed that for a range of low levels of phosphate of the soil, the quantity of phosphate taken up by the plants was proportional to the quantity of soil in which the plants were growing (table 18, graph 11).

The value Q may be of significance for the study of factors which influence the availability of phosphate (phosphate fixation). It is possible to obtain an estimate of the quantity of phosphate which participates in the reactions in the soil but does not belong to the effective quantity of available phosphate. This is demonstrated by a comparison of the total quantity of phosphate which parti-

cipates in the reactions per 100 g soil determined with ^{32}P and the value Q (table 19). The value Q constitutes a reference value for phosphate determinations in soils. A direct relationship between the results of soil analysis and the quantity of phosphate absorbed by the plants may only be possible in the case that phosphate uptake will not be restricted by plant physiological factors.

It is obvious that in the case of soil analysis plant physiological factors do not interfere.

The value Q is a characteristic chemical quantity for a particular soil determined by the low phosphate concentration z.

Therefore in principle it should be possible to measure the value Q in the laboratory, i.e., by means of ionic exchange resins which will extract the phosphate from soil suspensions and arrive at a condition of apparent equilibrium at a phosphate concentration z.

To illustrate this point, an experiment was done whereby Oss soil at various levels of phosphate was shaken with a mixture of anion and kation exchange resins.

The quantity of ion exchange resin which was taken for this experiment was approximately proportional to the quantity of phosphate participating in exchange reactions of that soil, in order that both the degree of saturation of the anion exchange resin and the phosphate concentration would be similar at the end of the experiment for all experimental series.

It was found that the quantity of phosphate absorbed by the resin per 100 gr soil was closely related to the Q value of the corresponding phosphate status of the soil (table 21, graph 15).

It should be stressed that this experiment was of a preliminary nature and therefore this problem should be investigated in greater detail in the near future.

BETEKENIS VAN DE GEBRUIKTE SYMBOLEN

A	(hoofdstuk II) fractie van het bodemfosfaat, in isotopisch evenwicht met het fosfaat in de oplossing
A	(appendix II) aantal impulsen in de telbuis per minuut
A_O, A_F, R_{A_O}, R_{A_F}, L_O, L_F	de indexen 0 en F hebben betrekking op respectievelijk toepassing van carrier-free ^{32}P en toediening van een hoeveelheid F gemerkt fosfaat in de proeven
a	(hoofdstuk I) parameter, welke de radioactiviteitsdaling in één (fictieve) reactie bepaalt
a	(appendix III) $= \frac{g}{100}$ = aantal malen 100 g grond per pot
α	fractiecoëfficiënt
B	factor voor omrekening tot de totale radioactiviteit
b	parameter, welke de snelheid van een (fictieve) reactie bepaalt
D	hoeveelheid fosfaat afkomstig van de kiemzaden
E	berekende hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat per 100 g grond in suspensies met water of neutrale electrolyt-oplossingen
E-citr	berekende hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat per 100 g grond in suspensies met citroenzuuroplossingen
F	hoeveelheid fosfaat, toegevoegd aan het systeem
G	gewicht van L
g	gram grond per pot of in suspensies
h	halfwaardetijd van de uitwisselingsreactie in uren
I en i	aantallen desintegraties per minuut
K	achtergrond, aanslagen per minuut
k	totaal aantal objecten van één grondsoort in een cultuurproef
L	berekende hoeveelheid isotopisch uitwisselbaar bodemfosfaat per 100 g grond in een cultuurproef
M	totale hoeveelheid aan uitwisselingsreacties deelnemend fosfaat in het systeem
m	hoeveelheid aan uitwisselingsreacties deelnemend fosfaat in een bepaalde fosfaatfractie
N en n	aantallen aanslagen per minuut
P	totale hoeveelheid fosfaat in de bovengrondse delen van de plant
p	(hoofdstuk II, III en appendix-gedeelten) hoeveelheid fosfaat: 1. in de plant, exclusief de hoeveelheid D fosfaat afkomstig van de kiemzaden 2. in een grondextract
Q	reële hoeveelheid voor de plant opneembaar fosfaat per 100 g grond
R	radioactiviteit (gecorrigeerd aantal aanslagen per minuut) van de toegevoegde hoeveelheid ^{32}P
r	radioactiviteit van de hoeveelheid ^{32}P in het onderzochte deel van het systeem
S	monsterfactor
σ	proportionele standaardafwijking van de variabelen R, r, P, F en g

$\bar{\sigma}s$, $\bar{\sigma}t$, $\bar{\sigma}k$	gewogen gemiddelde standaardafwijkingen voor theoretische uitkomsten L met gewicht G = 1
T	dode tijd in minuten per aanslag
t	(hoofdstuk I) reactietijd in uren
τ	dode tijd in μ seconden per aanslag
U	verschil tussen objectgemiddelde $\bar{L}$ en algemeen gemiddelde voor één grondsoort $\bar{\bar{\bar{L}}}$
u	$= L-\bar{L}$ (L = enkele waarneming)
u_o	$= \bar{L}-\bar{\bar{\bar{L}}}$ ($\bar{\bar{L}}$ = gemiddelde waarde L voor een groep objecten met éénzelfde mengverhouding ($100 \frac{F}{g}$) van meststoffosfaat en grond)
V	specifieke activiteit van fosfaatfracties, welke tot isotopisch evenwicht zijn gekomen met het fosfaat in de bodemoplossing
W	hoeveelheid toegevoegd ^{32}P
w	hoeveelheid ^{32}P in het onderzochte deel van het systeem
X	fosfaat in de vloeibare fase van een grondsuspensie
Y en Z	verschillende fosfaatfracties in de vaste fase van een grondsuspensie
x	(hoofdstuk I) ^{32}P in de vloeibare fase van een grondsuspensie
y en z	(hoofdstuk I) ^{32}P in verschillende fosfaatfracties in de vaste fase van een grondsuspensie

MEANING OF THE SYMBOLS

A	(chapter II) fraction of the soil phosphate in isotopically equilibrium with the phosphate in the solution
A	(appendix II) number of impulses per minute in the counter tube
A_O, A_F, R_{A_O}, R_{A_F}, L_O, L_F	the indexes 0 and F are related respectively to the application of carrier-free ^{32}P and the addition of a quantity F labeled phosphate in the experiments
a	(chapter I) parameter determining the decrease in radioactivity in one of the (theoretical) reactions
a	(appendix III) $= \frac{g}{100}$, number of quantities of 100 g of soil per pot
α	fraction coëfficient
B	factor for the calculation of the total radioactivity
b	parameter, determining the rate of a theoretical reaction
D	quantity of phosphate originating from the seeds
E	calculated quantity of isotopically exchangeable phosphate in soil suspensions per 100 g soil
E-citr	E-value as determined with citric acid solutions in soil suspensions
F	quantity of phosphate added to the system
G	weight of L

g	grams of soil per pot
h	reaction half time in hours
I and i	numbers of desintegrations per minute
K	background, counts per minute
k	total number of objects of one soil type in a potexperiment
L	quantity of isotopically exchangeable phosphate in 100 g soil as determined in a potexperiment
M	total quantity of phosphate participating in exchange reactions in the system
m	quantity of phosphate of a particular fraction of the soil phosphate participating in exchange reactions
N and n	numbers of counts per minute
P	total quantity of phosphate of the above ground parts of the plants
p	(chapter II, III and appendixes) quantity of phosphate: 1. in the plants, not including the quantity of D phosphate originating from the seeds 2. in a soil extract
Q	effective quantity of phosphate available to plants per 100 g soil
R	radioactivity (corrected number of counts per minute) of the added ^{32}P
r	radioactivity of the ^{32}P in the examinated part of the system
S	sample factor
σ	proportional standard deviation of the variables R, r, P, F and g
$\bar{\sigma}s, \bar{\sigma}t, \bar{\sigma}k$	weighted mean standard deviations for theoretical values of L with the weight G = 1
T	dead time as expressed in minutes per count
t	(chapter I) time of reaction in hours
τ	dead time as expressed in μ seconds per count
U	difference between the mean value $\bar{L}$ for the objects and the general mean value $\bar{\bar{L}}$ for one soil type
u	$= L - \bar{L}$ (L: single observation)
u_o	$= \bar{L} - \bar{\bar{L}}$ ($\bar{L}$: mean value L for a group of objects with the same relation ($100 \frac{F}{g}$) of fertilizer phosphate and soil)
V	specific activity of the phosphate fractions that came to isotopically equilibrium with the phosphate in the soil solution
W	quantity of added ^{32}P
w	quantity of ^{32}P in the examinated part of the system
X	quantity of phosphate in the liquid phase of a soil suspension
Y and Z	phosphate fractions in the solid phase of a soil suspension
x	(chapter I) radioactivity of ^{32}P in the liquid phase of a soil suspension
y and z	(chapter I) radioactivity of ^{32}P in the solid phase of a soil suspension

LITERATUUR

AMER, F., BOULDIN, D. R., BLACK, C. A. en DUKE, F. R., 1955: Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and ^{32}P equilibration. Plant and Soil VI, 4, 391–408.

ARAMBARRI, P. en TALIBUDEEN, O., 1959: Factors influencing the isotopically exchangeable phosphate in soils (III). The effect of temperature in some calcareous soils. Plant and Soil XI, 4, 364–375.

DYER, B., 1894: On the analytical determination of probably available „mineral" plant food in soils. Journ. Chem. Soc. 65, 115–167.

EPSTEIN, E. en HAGEN, C. E., 1952: A kinetic study of the absorption of alkali cations by barley roots. Plant Phys. 27: 457–474.

FISHER, R. A., 1954: Statistical methods for research workers.

FRIED, M. en DEAN, L. A., 1952: A concept concerning the measurement of available soil nutrients. Soil Sci., 73: 263–272.

FRIED, M. en SHAPIRO, R. E., 1956: Phosphate supply patterns of various soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20: 471–475.

FRIED, M., HAGEN, C. E., SAIZ DEL RIO, J. E. en LEGGETT, J. E., 1957: Kinetics of phosphate uptake in the soil plant system. Soil Sci. 84: 427–437.

FRIED, M., NOGGLE, J. C. en HAGEN, C. E., 1958: The relationship between adsorption and absorption of cations. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20: 471–475.

GUNNARSSON, O. en FREDERIKSSON, L., 1952: Methode pour déterminer au moyen de ^{32}P, la teneur du sol en phosphore „assimilable par la plante". Bull. Document. Ass. Int. Fabr. Superph. 11, 16–20.

HAGEN, C. E. en HOPKINS, H. T., 1955: Ionic species in orthophosphate absorption by barley roots. Plant Phys. 30: 193–199.

HALD, A., 1952: Statistical tables and formulas.

HONERT, T. H. VAN DEN, 1937: Over eigenschappen van plantenwortels, welke een rol spelen bij de opname van voedingszouten. Natuurk. Tijdschr. Nederl. Indië, 97: 150–162.

IMRE, L., 1931: Zur Kinetik der Oberflächenvorgänge an Kristallgittern. I. Das Adsorptionssystem Bariumsulfat – Elektrolytlösung. Zeitschr. f. Physik. Chemie, 153, 262–286.

KAPLAN, W., 1953: Advanced calculus, 2e druk, 468–469.

LANDELIJKE ADVIESBASIS GRONDONDERZOEK. Uitgave Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek.

LARSEN, S., 1952: The use of ^{32}P in studies on the uptake of phosphorus by plants. Plant and Soil, 4: 1–10.

MC AULIFFE, C. D., HALL, N. S., DEAN, L. A. en HENDRICKS, S. B., 1947: Exchange reactions between phosphates and soils: Hydroxylic surfaces of soil minerals. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 12, 119–123.

NYE, P. H. en FOSTER, W. N. M., 1958: A study of the mechanism of soil phosphate uptake in relation to plant species. Plant and Soil, 9, 338–352.

PARKER, F. W., 1927: Soil phosphorus studies III. Plant growth and the absorption of phosphorus from culture solutions of different phosphate concentrations. Soil Sci. 24: 129–146.

RAMEAU, J. TH. L. B. en TEN HAVE, J., 1951: De bepaling van het gehalte aan fosforzuur in plantaardig materiaal en in grond volgens de molybdeenblauwmethode met metol als reductiemiddel. Chem. Weekbl. 47, 50, 1005–1013.

RUSSELL, R. S., RICKSON, J. B. en ADAMS, S. N., 1954: Isotopic equilibria between phosphates in soil and their significance in the assessment of fertility by tracer methods. J. Soil Sci. 5, 85–105.

RUSSELL, R. S., RUSSELL, E. W., MARAIS, P. G., 1955: Factors affecting the availability to plants of soil phosphates. Intern. Conf. Peaceful Uses Atom. Energ. Geneve, 8/P/460.

SCHEEL, K. C., 1936: Die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln mit dem Pulfrich-Photometer. Zeitschr. anal. Chem., 105, 256–269.

SCHEFFER, F. en ULRICH, B., 1958: Use of ^{32}P for investigations in the system soil-soil solution-plant. A. Conf. 15/P/989.

ULRICH, B., 1957: Zur Fehlerrechnung bei Gefässversuche mit markierten Düngemitteln. Zeitsch. Pfl. ern. D. u. Bodenk. 79, 20–23.

WIKLANDER, L., 1950: Kinetics of phosphate exchange in soils. Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden 17, 407–424.

WIKLANDER, L., 1952: On the release of plant nutrients. Trans. Int. Soc. Soil Sci. Comm. II & IV, 1, 189–194.