

77
432

SEPARAAT
No. 31344.....

STICHTING POST-ACADEMISCH ONDERWIJS LANDBOUWHOGESCHOOL WAGENINGEN

PAO-cursus "Bescherming en verontreiniging van bodem en grondwater" 1978

C3. VERONTREINIGING DOOR SPOORELEMENTEN



door Dr Ir Ch. H. Henkens

C A D voor Bodemaangelegenheden in de Landbouw
Wageningen.

1 B 11 m

S 31344

Verontreiniging door spoorelementen

door dr ir Ch.H. Henkens

C A D voor Bodemaangelegenheden in de Landbouw, Wageningen

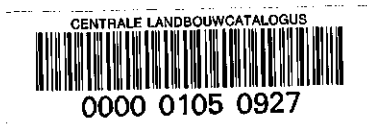
Sinds een vijftigtal jaren is bekend, dat voor een normale ontwikkeling van plant en dier behalve de hoofdvoedingselementen, zoals stikstof, fosfor en kalium, ook andere elementen, de zgn. spoorelementen, nodig zijn. Het kenmerkende van de spoorelementen is, dat zeer kleine hoeveelheden reeds in staat zijn, een optimale werking uit te oefenen. In het begin van de vijftiger jaren werden de spoorelementen in het landbouwkundig onderzoek zo belangrijk geacht, dat aparte onderzoekers werden aangesteld om het belang van de spoorelementen in het kader van de bodemvruchtbaarheid te bestuderen. Tot de spoorelementen die voor het dier van belang zijn rekent men kobalt, koper, mangaan, jodium, zink, fluor en selenium. Voor de planten zijn borium, koper, mangaan, molybdeen en zink belangrijk. Hoewel ijzer ook wel tot de spoorelementen wordt gerekend, valt het wat de benodigde hoeveelheden betreft buiten de definitie.

Een tekort aan een van de spoorelementen veroorzaakt een sterke groei-remming en ziekten. In iets grotere hoeveelheden oefenen deze elementen vaak een schadelijke werking uit.

In het volgende zal worden behandeld in hoeverre spoorelementen een gevaar voor bodemverontreiniging inhouden. Vervolgens zal voor enkele elementen worden besproken wat de gevolgen zijn, welke de bronnen zijn en hoe het bemestingsbeleid zou moeten zijn.

I. Spoorelementen en bodemverontreiniging

Op zich zelf doet het een beetje vreemd aan dat zo korte tijd nadat de aandacht werd gericht op het tekort aan spoorelementen, de aandacht wordt gevraagd voor het gevaar van de spoorelementen voor bodemverontreiniging. Om het gevaar van spoorelementen voor bodemverontreiniging in te zien is het gewenst aan te geven wat onder bodemverontreiniging



wordt verstaan. Ik zou een bodem verontreinigd willen noemen als er gedurende lange tijd gevaar bestaat voor:

1. plantegroei
2. menselijke gezondheid
3. dierlijke gezondheid
4. grond- en oppervlakte water.

Gronden waar een van de vier bovengenoemde punten een rol kunnen spelen komen ook van nature voor. Als voorbeeld zou ik willen noemen Sommerset in Engeland waar het molybdeengehalte van het grasbestand van nature zo hoog is dat het vee molybdeenvergiftiging oploopt.

Wij kunnen echter pas van bodemverontreiniging spreken als de mens op een of andere manier een rol speelt bij dit proces.

Hoewel reeds lang bekend is dat een teveel aan spoorelementen groei-remming en ziekten kan veroorzaken betekent dit nog niet dat zij daarom kunnen bijdragen tot bodemverontreiniging. Daarom is in de definitie de term "lange tijd" opgenomen. Een incidentele overdosering met een spoorelement, waarvan het negatieve effect na korte tijd verdwenen is, is geen bodemverontreiniging.

Een van de kenmerken van de spoorelementen is, dat zij slechts in zeer kleine hoeveelheden per ha worden onttrokken. In tabel 1 wordt de gemiddelde afvoer in Nederland per ha bouwland en grasland van de verschillende elementen vermeld.

Tabel 1. Gemiddelde afvoer aan spoorelementen per ha per jaar op bouwland en grasland in grammen per ha

	Bouwland	Grasland
Borium (B)	100	5
Koper (Cu)	50	15
Kobalt (Co)		1
Mangaan (Mn)	230	100
Molybdeen (Mo)	6	1
Zink (Zn)	250	60

Op grasland komt het grootste deel van de door het gras opgenomen hoeveelheid weer via de mest op de grond terug, waardoor de afvoer veel geringer is dan op bouwland. Gezien de geringe afvoer per ha zal er

dus snel meer gegeven worden, waardoor het gehalte in de grond zal stijgen.

Zolang de te veel gegeven hoeveelheid goed oplosbaar blijft zal zij snel uitspoelen. Indien dit niet bezwaarlijk is voor het grond- en oppervlakte water leveren deze elementen geen gevaar op voor bodemverontreiniging. Dit is het geval met borium. Hoewel een te zware bemesting met borium het gewas ernstig kan beschadigen is de mobiliteit van dit element zodanig dat de schade na enige regenval verdwenen is. Een nadelige invloed van borium op de kwaliteit van oppervlakte water en grondwater is niet bekend.

De mobiliteit van de metaal-spoorelementen in de bodem is echter gering. Voor molybdeen geldt in feitewat voor fosfaat geldt. Zolang een grond ijzer en aluminium bevat wordt molybdeen snel vastgelegd. Ook de mobiliteit van mangaan in de grond is bij een goede pH slechts gering.

Hoe lang een hoog zinkgehalte in de grond behouden blijft wordt gedemonstreerd in tabel 2. In deze tabel is het zinkgehalte in de grond vermeld van percelen langs het riviertje de Dommel in Noord-Brabant. Bovenstrooms van de percelen loosde een Belgisch metaalbedrijf belangrijke hoeveelheden zink in de rivier. Een gedeelte van deze percelen werden tot 1940 ieder jaar bevoeid met water uit de Dommel, een gedeelte incidenteel en een gedeelte helemaal niet. De percelen werden in 1959 bemonsterd (0-20 cm). Uit de tabel blijkt, dat ondanks het feit, dat de percelen gedurende 20 jaar niet meer bevoeid werden het zinkgehalte in de bovengrond nog zeer hoog was. Op deze gronden was de groei van akkerbouwgewassen niet mogelijk.

Tabel 2. Zinkgehalte in de grond langs de Dommel in Waalre

Mate van bevoeiing vóór 1940	Zn grond mg/Kg 1959 (2½% azijnzuur)
Ieder jaar	834
" "	548
" "	670
" "	854
Incidenteel	84
"	166
Niet	32
"	13
"	19

Henkens 1961

Ook de verticale verplaatsing van koper in de grond is gering. Voor de verticale verplaatsing van koper op grasland zij verwezen naar Henkens (1962). In 1959 hebben wij in een boomgaard enkele bomen bemest met 0,2 en 0,4 kg kopersulfaat per boom. Daarna is de grond door de eigenaar enkele keren gefreesd. In november 1960 werden op verschillende diepten grondmonsters genomen. In tabel 3 is het gehalte aan koper oplosbaar in 0,4 N HNO₃ vermeld.

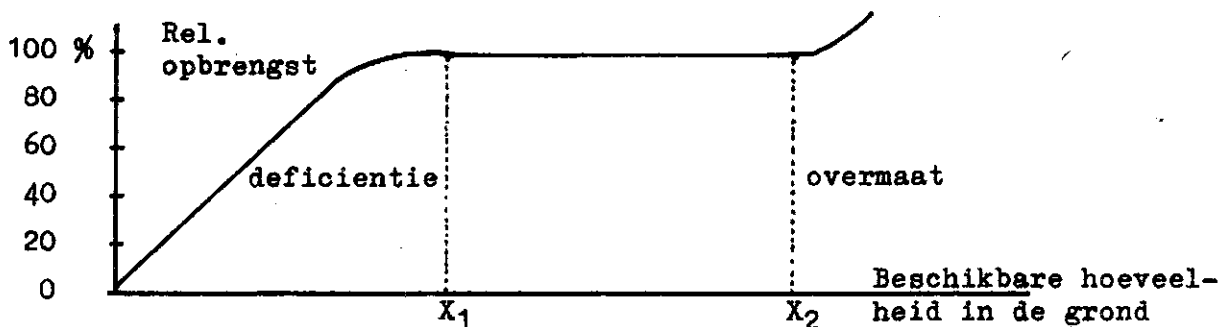
Tabel 3. Invloed van bemesting met kopersulfaat in 1959 op het kopergehalte van de grond op verschillende diepten in november 1960 op bouwland

Laag	Cu grond mg/Kg (0,4 N HNO ₃)		
	0 Kg Ksf	0,2 Kg Ksf/boom	0,4 Kg Ksf/boom
0 - 7 cm	24,6	82,7	188,6
7 - 10 cm	17,2	69,4	155,8
10 - 15 cm	3,4	11,8	31,6
15 - 20 cm	0,9	1,6	2,3
20 - 30 cm	1,3	1,6	3,8
30 - 40 cm	0,2	0,5	0,6
			Henkens 1962

Lundblad c.s. (1949) vermelden dat 6 jaar na een bemesting met 25 Kg kopersulfaat het kopergehalte van een veengrond beneden 5 cm niet was verhoogd, terwijl bij een bemesting met 250 kg kopersulfaat slechts 0,2 % van het toegediende koper dieper dan 5 cm was. In minerale gronden was de verplaatsing iets beter, doch toch nog te verwaarlozen. De praktische consequentie van de slechte verplaatsing van metaal-spoorelementen is dat bij de aanleg van opgaande beplanting (boomgaarden, bossen, parken) op de daarvoor in aanmerking komende gronden plantgatbemesting moet worden toegepast. Hieraan wordt op het ogenblik door Ir J. van den Burg van het Rijksinstituut voor Onderzoek in de Bos- en Landschapsbouw "De Dorschkamp" aandacht besteed.

Gezien de geringe onttrekking gepaard met de geringe verplaatsing van de metaal-spoorelementen in de grond zal er snel een ophoping van spoorelementen in de toplaag optreden. De vraag is nu bij welk gehalte in de grond moeilijkheden zullen ontstaan en hoe het bemestingsbeleid moet zijn om een en ander te voorkomen.

Alvorens de elementen afzonderlijk te behandelen lijkt het gewenst de betekenis van het gehalte aan spoorelementen in de grond in zijn algemeenheid te bespreken. Om te voldoen aan de eisen van het gewas moet in de grond een bepaalde, voor de plant beschikbare hoeveelheid spoorelementen aanwezig zijn. Het gehalte moet zodanig zijn dat een bemesting met het betreffende spoorelement geen opbrengstvermeerdering meer geeft. Is het gehalte lager dan zal de opbrengst zonder toediening van het betreffende element lager liggen dan met toediening. In fig. 1 is het verband tussen de opbrengst zonder toediening in % van die met toediening schematisch weergegeven. Bij een bepaald gehalte in de grond (X_1) zal de opbrengst 100 % zijn en de lijn horizontaal gaan lopen tot op het moment dat het gehalte zo hoog is dat de bemesting negatief zal werken. De grenswaarde X_1 is van de spoorelementen waarvoor grondonderzoek plaats vindt in Nederland bekend. De vraag is nu waar de grenswaarde X_2 ligt. Dit is het punt waarboven de bodem verontreinigd is voor de groei van de betreffende plant. Uiteraard kunnen nevenfactoren b.v. de pH veroorzaken dat deze grenswaarde verschoven wordt. De gevoeligheid van het gewas zal mede een rol spelen.

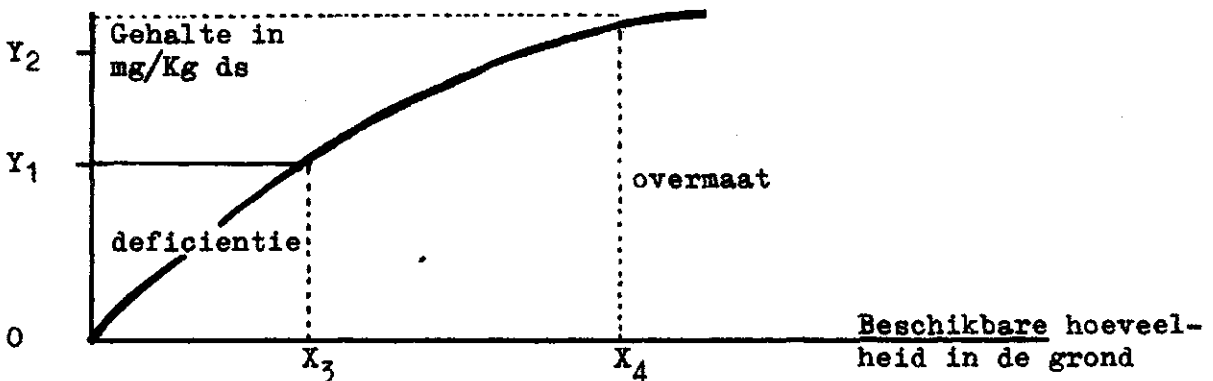


Figuur 1. Schematisch verband tussen de voor de plant beschikbare hoeveelheid van een bepaald spoorelement en de relatieve opbrengst zonder het betreffende element in % van die met het betreffende element.

In feite is iedere activiteit die de ruimte tussen X_1 en X_2 verkleint bodemverontreiniging. Hoe ernstig dit is hangt af van de snelheid waarmee de opvulling gebeurt en wat de kosten zijn van de correctie.

Voor de dierlijke gezondheid is het gehalte in de plant van belang. Behalve het gehalte spelen uiteraard andere factoren die de benutting van de opgenomen hoeveelheid bepalen mede een rol. In het algemeen zal het gehalte in de plant toenemen naarmate het gehalte in de grond stijgt.

Bij hoge gehalten zal de stijging relatief wat minder zijn.



Figuur 2. Schematisch verband tussen de voor de plant beschikbare hoeveelheid van een bepaald sporelement en het gehalte in het gewas.

In figuur 2 is het verband tussen de beschikbare hoeveelheid in de grond en het gehalte in het gewas weergegeven. Indien voor de gezondheid van het dier het gehalte Y_1 in het gewas gewenst is moet het gehalte in de grond X_3 zijn. Gaat het dier bij opname van het product met een gehalte Y_2 moeilijkheden krijgen dan is X_4 de waarde waarboven de bodem verontreinigd is voor de diergezondheid.

Het zal in vele gevallen voorkomen dat de waarden X_2 (fig. 1) en X_4 (fig. 2) niet gelijk zijn. In dat geval moet de laagste waarde de grenswaarde zijn.

II. Gevolgen van te hoog gehalte aan sporelementen in de grond

Koper

Van onze akkerbouwgewassen zijn de granen het meest gevoelig voor kopergebrek. De reactie op een koperbemesting neemt af in de volgorde tarwe, gerst, haver, rogge. Rogge geeft nog goede opbrengsten bij zeer lage kopervoorziening. Tussen de verschillende rassen bestaan grote verschillen in gevoeligheid (Smilde, Henkens 1967). In Nederland wordt ter beoordeling van de koper-toestand de grond geextraheerd met 0,43 N HNO_3 . Het Cu- HNO_3 getal van de grond moet bij verbouw van haver hoger zijn dan 3,0 en voor tarwe hoger dan 4,0 om geen opbrengstgressie door te kort aan koper te krijgen (Henkens 1962). Om deze reden wordt bij het grondonderzoek op koper geen koperbemesting geadviseerd als het Cu- HNO_3 getal hoger is dan 4,0.

Uit het onderzoek over de relatie tussen het Cu-HNO₃-getal en het kopergehalte van gras is gebleken, dat er een goed verband bestaat tussen het Cu-HNO₃-getal van de grond en het Cu-gehalte van het gras. Wordt het Cu-HNO₃-getal echter hoger dan 5 dan stijgt het kopergehalte van het gras nog nauwelijks. Daarom wordt bij grondonderzoek op grasland bij een Cu-HNO₃-getal van 5 en hoger geen koperbemesting meer geadviseerd (Henkens 1962, v.Luit 1966).

Samenvattend kan dus gezegd worden dat in Nederland het kopergehalte van de grond (oplosbaar in 0,43 N HNO₃) minstens 5 mg Cu per kg droge grond moet zijn. Deze waarde zal natuurlijk anders liggen wanneer een andere extractiemethode wordt gebruikt. In sommige landen wordt de grond geextraheerd met EDTA. Uit een analyse van 185 monsters bleek dat het Cu-EDTA-getal = 0,81 x Cu-HNO₃-getal. Dit betekent dat de grenswaarde voor Cu-EDTA-getal ± 4 is, wat op de proefvelden wordt bevestigd (Henkens 1961). Uit later onderzoek is gebleken dat op kleigronden dezelfde grenswaarde geldt als op zandgronden (v. Luit 1975).

De waarde X₁ en X₂ uit figuur 1 en figuur 2 is voor Nederlandse gronden dus bekend. De vraag is dus waar ligt de waarde X₃ resp. X₄.

Webber (1972) vermeldt dat in Engeland op zure gronden bij een totaal kopergehalte van 100 mg/kg grond kopervergiftiging is geconstateerd, waarbij leguminosen gevoeliger waren dan granen. Bij hogere pH mag het totaal kopergehalte hoger zijn. Volgens Batey c.s. (1972) is kopervergiftiging bij gras en akkerbouwgewassen onwaarschijnlijk als het kopergehalte van de grond, oplosbaar in EDTA, beneden 80 mg/kg is. Volgens bovenstaande formule is dit Cu-HNO₃ 100. Leguminosen zouden gevoeliger zijn. Purves (1973) vermeldt dat leguminosen reeds kopervergiftiging vertonen bij een Cu-EDTA van 30 (Cu-HNO₃ 40). Walsh c.s. vonden echter reeds een opbrengstdepressie bij *Phaseolus vulgaris* L. bij een Cu-EDTA van 15 (Cu-HNO₃ 20). Voor een uitgebreid literatuuroverzicht zij verwezen naar Smilde (1976).

Om een indruk te krijgen over de toxische grens voor koper werd in 1974 door de heer Keizer, voor praktisch werkzaam bij onze dienst, een potproef genomen met een zandgrond uit de Wageningse Eng. Het betreft hier een grond met een pH-KCl van 4,8, een organische stofgehalte van 2,5 % en een Cu-HNO₃-getal van 9,8.

Aan de grond werden opklimmende hoeveelheden kopernitraat toegevoegd. Als testgewas werden mais, stamslabonen, suikerbieten en spinazie gebruikt. De planten werden na 6 weken geoogst.

In tabel 3 is de gemiddelde drogestofopbrengst per pot van de verschillende gewassen vermeld.

Tabel 3. Invloed van toediening van koper op de bovengrondse ontwikkeling van enkele gewassen op een zandgrond uit Wageningen (pH-KCl 4,8; org.stof 2,5 %; Cu-HNO₃ 9,8)

Hoeveelheid koper aan de grond toegevoegd mg Cu/kg grond	Opbrengst droge stof gram per pot			
	Mais	Stamslabonen	Suikerbieten	Spinazie
0	36,3(100%)	15,1(100%)	17,6(100%)	8,0(100%)
20	33,3(91,7%)	14,6(96,6%)	19,2(109%)	9,9(124%)
40	32,3(89,0%)	14,1(93,3%)	21,0(119%)	7,0(87,5%)
60	31,4(86,5%)	13,5(89,4%)	17,0(96,5%)	4,2(52,5%)
80	27,0(74,4%)	8,2(54,3%)	11,2(63,6%)	2,0(25,0%)
100	8,8(24,2%)	5,0(33,1%)	2,8(15,9%)	1,3(16,2%)
120	5,5(15,2%)	1,8(11,9%)	0,8(4,5%)	

Uit tabel 3 blijkt dat toevoeging van grote hoeveelheden koper bij alle vier de testgewassen ernstige opbrengstdepressies geeft.

Hoewel in de literatuur bonen nog al eens als een meer gevoelig gewas worden genoemd, blijkt het verschil in reactie tussen mais en stamslabonen slechts gering. De suikerbieten en spinazie reageren wat anders dan mais en stamslabonen. Dit is mogelijk een gevolg van het bedekken van de grond met een iets te dik laagje glaszand (3 cm).

De groeiremming ging bij geen van de gewassen gepaard met symptomen aan het blad. Wel werd het wortelstelsel sterk aangetast. Van de mais en de stamslabonen werden wortelgewichten bepaald (tabel 4). Bij beide gewassen wordt de wortelgroei sterk geremd.

Tabel 4. Invloed van toevoeging van koper op de wortelontwikkeling van stamslabonen en mais op een zandgrond uit Wageningen (pH-KCl 4,8; org.stof 2,5 %; Cu-HNO₃ 9,8)

Hoeveelheid koper aan de grond toegevoegd mg Cu/kg grond	Wortelopbrengst droge stof gram per pot	
	Stamslabonen	Mais
0	4,3 (100%)	16,0 (100%)
20	4,0 (93%)	14,5 (90,5%)
40	3,1 (72%)	11,4 (71,2%)
60	2,3 (53,3%)	10,2 (63,7%)
80	1,2 (27,9%)	9,5 (59,3%)
100	0,6 (15,0%)	5,1 (31,8%)
120	0,2 (4,7%)	3,4 (21,2%)

Uit tabel 5 blijkt dat de verplaatsing van koper naar de bovengrondse delen bij de verschillende gewassen sterk verschilt. Hoewel zowel bij stamslabonen als bij mais het kopergehalte in de wortel onder invloed van de koperbemesting sterk stijgt is de stijging van het kopergehalte in de bovengrondse delen slechts zeer geleidelijk. Bij suikerbieten en spinazie wordt het kopergehalte in de bovengrondse delen daarentegen zeer sterk verhoogd.

Tabel 5. Invloed van toevoeging van koper op het kopergehalte van de bovengrondse delen en wortels van stamslabonen, mais, suikerbieten en spinazie op een zandgrond uit Wageningen (pH-KCl 4,8; org.stof 2,5%; Cu-HNO₃ 9,8)

Hoeveelheid koper aan de grond toegevoegd mg Cu/kg grond	Kopergehalte mg/kg droge stof					
	Stamslabonen		Mais		Suikerbieten	Spinazie
	loof	wortel	loof	wortel	loof	loof
0	7,6	36,1	6,9	26,5	4,9	7,8
20	7,1	78,4	10,1	71,7	14,6	14,9
40	12,4	100,0	11,6	147,0	18,7	22,5
60	21,0	174,0	12,5	212,0	32,4	29,2
80	17,2	285,0	17,0	225,0	53,8	43,7
100	28,2	390,0*	18,8	260,0	72,0	84,0
120	40,0	443,0*	20,0	365,0	126,0*	

*) zeer weinig materiaal

Uiteraard wordt door toevoeging van koper het kopergehalte van de grond verhoogd. In tabel 6 wordt zowel het koper oplosbaar in Fleischmann-zuur (Cu-totaal) als in HNO_3 (Cu- HNO_3) vermeld. Uit tabel 3 blijkt dat de onderzochte gewassen bij toevoeging van 40 mg Cu/kg grond opbrengst-depressies geven. Het Cu- HNO_3 -getal is dan ± 50 . Indien het Cu- HNO_3 -getal een maatstaf voor koperovermaat zou zijn zou ook op andere gronden bij ongeveer hetzelfde Cu- HNO_3 -getal koperovermaat moeten optreden.

Tabel 6. Invloed van toevoeging van koper op het gehalte aan koper oplosbaar in Fleischmannzuur (Cu-totaal) en in HNO_3 (Cu- HNO_3) op een zandgrond uit Wageningen

Hoeveelheid koper aan de grond toegevoegd mg Cu/kg grond	Cu-totaal	Cu- HNO_3
0	15,6	9,8
20	33,9	29,0
40	59,6	50,5
60	78,6	67,0
80	100,0	82,0
100	124,8	95,2
120	131,6	120,0

Daarom werd in 1975 door de heer Dijkman, eveneens bij onze dienst in praktijk, de bovengeschreven proeven met mais en suikerbieten herhaald, maar nu met drie gronden, nl.:

Wageningen: pH-KCl 4,8; org.stof 2,5%; Cu-totaal 15,6; Cu- HNO_3 9,8
Otterlo : " 4,7; " " 3,8%; " 23,0; " 16,1
Klarenbeek: " 5,5; " " 6,7%; " 30,2; " 18,1.

In tabel 7 zijn de resultaten met mais vermeld. Omdat de hoeveelheden koper aan de grond toegevoegd bij de drie gronden verschillen worden deze aangegeven met kopertrappen. Op de grond uit Wageningen werd evenals in 1974 de opbrengst van mais bij de hogere koper giften sterk verlaagd. Hoewel bij de grond uit Otterlo en uit Klarenbeek gelijke Cu- HNO_3 getallen werden bereikt, werd de opbrengst op de grond van Klarenbeek niet of nauwelijks beïnvloed en op die uit Otterlo mogelijk door de hoogste koper gift.

Tabel 7. Invloed van opklimmende hoeveelheden koper op drie verschillende gronden op de opbrengst en het kopergehalte van mais (5 weken)

Koper-trap	Wageningen			Otterlo			Klarenbeek		
	Rel. opbrengst loof	Cu-HNO ₃ getal	Cu loof mg/kg	Rel. opbrengst loof	Cu-HNO ₃ getal	Cu loof mg/kg	Rel. opbrengst loof	Cu-HNO ₃ getal	Cu loof mg/kg
Cu ₀	100	8,6	5	100	15,0	7	100	27,2	6
Cu ₁	107	-	12	103	-	11	99,5	-	7
Cu ₂	98	29,2	14	117	46,0	12	98,5	66,4	8
Cu ₃	22,4	-	25	106	-	12	93	-	8
Cu ₄	8,4	70,8	37	120	68,0	12	94	104,4	10
Cu ₅	6,7	-	-	77	-	13	96,5	-	9

Bij de potproef met de grond uit Wageningen in 1974 gingen lagere opbrengsten bij mais gepaard met een Cu-gehalte in het loof hoger dan 12 mg/kg. (tabel 3 en 5). Ook bij deze proef met de grond uit Wageningen is dit het geval. Bij de grond uit Klarenbeek werden deze gehalten zelfs bij de hoogste kopertrap niet bereikt; bij de grond uit Otterlo alleen bij de hoogste trap. Het is jammer dat er niet nog hogere hoeveelheden zijn gegeven.

De resultaten met suikerbieten zijn vermeld in tabel 8. Ook hier trad alleen bij de grond uit Wageningen een opbrengstvermindering door hoge koper giften op. In de grond van Otterlo was de groei onregelmatig (Pythium) doch was er ondanks een hoog Cu-HNO₃-getal geen koperovermaat. Evenals in 1974 (tabel 3 en 5) gaat een duidelijke opbrengstdepressie gepaard met een kopergehalte in het loof van 32 en hoger. Dit kopergehalte wordt bij de grond Klarenbeek lang niet bereikt. Bij de grond Otterlo wordt het benaderd door de hoogste kopertrap evenals bij mais het geval was.

Tabel 8. Invloed van opklimmende hoeveelheden koper op drie verschillende gronden op de opbrengst en kopergehalte van suikerbieten (7 weken)

Koper-trap	Wageningen			Otterlo			Klarenbeek		
	Rel. opbrengst loof	Cu-HNO ₃ getal	Cu loof mg/kg	Rel. opbrengst loof	Cu-HNO ₃ getal	Cu loof mg/kg	Rel. opbrengst loof	Cu-HNO ₃ getal	Cu loof mg/kg
Cu ₀	100	8,2	13	100	15,1	9	100	19,3	10
Cu ₁	78,5	-	32	124	-	18	96	-	13
Cu ₂	89,0	30,4	39	108	49,2	18	90	60,4	14
Cu ₃	35,4	-	67	165	-	25	64	-	15
Cu ₄	10,8	73,2	77	86	73,0	24	94	94,4	17
Cu ₅	6,2	-	-	108	-	31	98	-	19

Uit bovenstaande proeven volgt dus dat er geen grote verschillen bestaan in gevoeligheid voor koperovermaat tussen de verschillende gewassen. Wel bestaan er grote verschillen in gevoeligheid voor kopertoe-diening tussen de verschillende gronden. Dit verschil in gevoeligheid wordt niet gekarakteriseerd door het Cu-HNO₃-getal en gezien het nauwe verband tussen het Cu-HNO₃-getal en Cu-EDTA-getal ook niet door het Cu-EDTA-getal.

De heer Dijkman heeft de grond ook geextraheerd met 0,05 M Mg(NO₃)₂ oplossing. Deze resultaten zijn vermeld in tabel 9. Hieruit blijkt, dat het gehalte aan koper oplosbaar in Mg(NO₃)₂ bij de grond Otterlo en Klarenbeek duidelijk lager is dan bij de grond uit Wageningen.

Tabel 9. Gehalte aan in 0,05 Mg(NO₃)₂ oplosbaar koper in de grond van de objecten vermeld in tabel 7 en tabel 8

Koper-trap	Wageningen		Otterlo		Klarenbeek	
	Cu-Mg(NO ₃) ₂ mg/kg		Cu-Mg(NO ₃) ₂ mg/kg		Cu-Mg(NO ₃) ₂ mg/kg	
	maisproef	suikerbietenproef	maisproef	suikerbietenproef	maisproef	suikerbietenproef
Cu ₀	0,2	0,3	0,4	0,1	0,4	0,2
Cu ₁	1,2	1,2	1,0	0,5	0,8	1,0
Cu ₂	1,7	1,5	1,3	1,0	0,9	0,8
Cu ₃	3,2	2,7	1,6	1,7	1,1	1,4
Cu ₄	3,8	3,8	2,0	1,4	1,5	1,0
Cu ₅	5,7	6,1	2,1	1,9	1,8	1,8

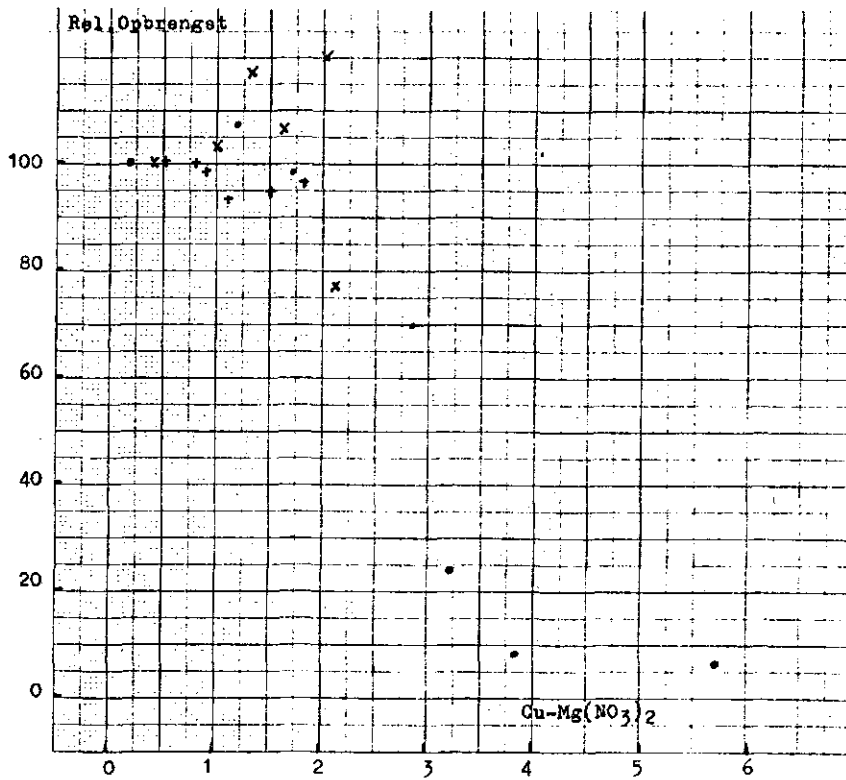
Figuur 3 en 4 geeft het verband tussen het $\text{Cu-Mg(NO}_3)_2$ getal en de relatieve opbrengst (opbrengst zonder koper = 100) van mais en suikerbieten bij de verschillende gronden. Gezien de onregelmatige groei van de suikerbieten op de grond uit Otterlo is deze niet in figuur 4 opgenomen. Beide figuren wettigen de verwachting dat extractie van de grond met een oplossing van $\text{Mg(NO}_3)_2$ een goede indicatie kan geven of een grond al of niet te veel koper bevat. Ondanks de hoge kopertoediening is op de gronden uit Otterlo en Klarenbeek het gehalte aan koper in dit extractiemiddel slechts weinig gestegen. Deze methode van grondonderzoek wordt momenteel uitgewerkt en gemodificeerd door de heer Lexmond van de Landbouwhogeschool.

Het grote verschil in mobiliteit van toegevoegd koper tussen gronden (gemeten door extractie met $\text{Mg(NO}_3)_2$) zou een verklaring kunnen zijn voor het constateren van sterke negatieve reactie van rode klaver op verhoging van het kopergehalte, die ik in 1958 heb geconstateerd.

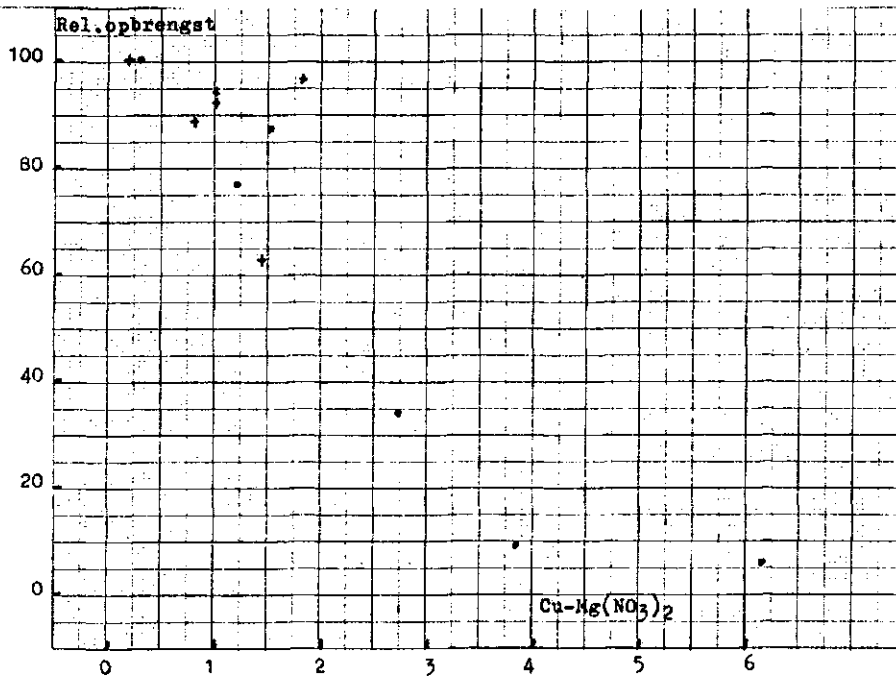
In dat jaar werd het kopergehalte van rode klaver bestudeerd in potproeven in samenhang met het kopergehalte van de grond op gronden waarvan het kopergehalte in 1957 wel en niet werd verhoogd. Het koper was dus een jaar voor de inzaai van klaver aan de grond toegevoegd. Zoals uit tabel 9a blijkt werd op enkele gronden een veel lagere opbrengst verkregen in geval het kopergehalte was verhoogd. Op andere gronden die als uitgangstoestand ongeveer hetzelfde Cu-HNO_3 -getal hadden als de gronden met negatieve reactie na de verhoging was de opbrengst bij het hogere kopergehalte hoger.

Tabel 9a. Invloed van verhoging van het kopergehalte van de grond op de opbrengst van rode klaver

Grond	pH-KCl	Org.stof %	Cu-HNO_3 getal	Opbrengst klaver gram/pot	Cu-gehalte klaver mg/kg ds
6	4,8	2,3	1,3	12,5	9,8
			5,9	5,6	11,4
63	4,8	4,7	6,6	16,7	11,8
			11,6	18,8	12,0
55	3,8	8,3	1,4	12,2	5,6
			6,7	6,2	14,7
14	4,9	11,0	6,7	14,2	9,4
			11,1	18,2	9,7



Figuur 3: Verband tussen de relatieve opbrengst van mais na een bemesting met koper en het gehalte aan in Mg(NO₃)₂ oplosbaar koper na de bemesting. • Grond Wageningen, x Otterlo, + Klarenbeek.



Figuur 4: Verband tussen de relatieve opbrengst van suikerbieten na een koperbemesting en het gehalte aan in Mg(NO₃)₂ oplosbaar koper in de grond na de bemesting. • Grond Wageningen, + grond Klarenbeek.

In het bovenstaande is gesproken over het gevaar van verontreiniging van de grond met koper voor de plantegroei. Zodra het kopergehalte van het voedsel te hoog wordt kan het gevaarlijk zijn voor de menselijke en dierlijke gezondheid. Het gevaar van koperovermaat voor de mens is slechts gering. Volgens de Wereld Gezondheidsorganisatie is een dagelijkse opname van 5 mg Cu per dag voor de mens acceptabel. Dit betekent dat het voedsel een kopergehalte zou mogen bevatten van 10 à 15 mg/kg. Het kopergehalte van tarwekorrels wordt door de kopervoorziening nauwelijks beïnvloed. Uit een onderzoek van Henkens (1958) bleek, dat het kopergehalte van de korrel niet afhankelijk is van de kopertoestand van de grond gemeten met de schimmel *Aspergillus niger*. Ook bemesting met kopersulfaat had weinig invloed. Gemiddeld over 68 proefvelden was het kopergehalte van de korrel zonder koperbemesting 3,8 mg/kg ds en bij een bemesting met 100 kg kopersulfaat 4,2 mg/kg. Van Driel en de Haan (aangehaald door Smilde 1975) bestudeerden in een potproef met 6 verschillende gronden de tolerantie voor koper toegediend als koperacetaat. De toxische doses en het bij dosis behorende kopergehalte van loof en korrel zijn vermeld in tabel 10.

Tabel 10. Toxische doses Cu voor haver op verschillende grondsoorten en de daarbij behorende Cu-gehalten in loof en korrel (Van Driel en de Haan)

Grondsoort	Toxische dosis mg/kg	Kopergehalte mg/kg	
		loof	korrel
Lichte zeeklei	200	10,8	3,6
Middelzware zeeklei	200	15,3	3,5
Zware rivierklei	200	17,7	4,8
Humusarm zand	200	26,3	10,3
Matig humusrijk zand	200	20,7	3,2
Humusrijk zand	> 400	> 13,6	> 3,2

Uit tabel 5 kan men afleiden dat bij groentegewassen reeds groeiremming optreedt voordat het kopergehalte van de bovengrondse delen optreedt.

Bij de landbouwhuisdieren bestaan grote verschillen in gevoeligheid voor koperovermaat. Aan het krachtvoer voor mestvarkens wordt tot 250 ppm Cu toegevoegd om de voederconversie te verbeteren. Dit leidt wel tot een geringe ophoping van koper in de lever, maar leidt niet tot moeilijkheden bij het dier.

Bij schapen en runderen hebben wij te maken met twee aspecten, nl. het gehalte in gras en het gehalte in de grond. Door koeien en schapen wordt met het gras ook grond opgenomen, wat kan oplopen tot 10 % van de totale drogestof opname.

Het kopergehalte van gras wordt slechts weinig verhoogd door de koper-toestand van de grond en door de koperbemesting. Bij een gegeven koper-voorziening is het kopergehalte van gras hoger naarmate het ruweiwitgehalte hoger is (Henkens 1962, v. Luit 1966). Zoals in het voorgaande gebleken is stijgt ook het kopergehalte van mais slechts weinig.

Rundvee is weinig gevoelig voor te veel koper. Het schijnt dat ongunstige effecten verwacht kunnen worden bij een kopergehalte in het voedsel van 50 dpm (Hartmans 1978). Geheel anders ligt het voor schapen. Wanneer deze enige tijd voedsel met 15 à 20 dpm opnemen leidt dit tot ophoping van koper in de weefsels, vooral lever, dat dikwijls de dood tot gevolg heeft. Volgens Healy (zie Hartmans) is het voor de plant opneembare koper in de grond ook opneembaar door het dier. Dit betekent dat voor het weiden van schapen percelen met 10-15 ppm koper in de grond niet acceptabel zijn.

Een laatste bezwaar van te hoge kopergehaltenes in de grond is het welzijn van de regenwormen. Uit onderzoek aan het Rijks Instituut voor Natuuronderzoek komen aanwijzingen dat op humeuze zandgrond koper toxisch is voor regenwormen als het totaalgehalte hoger is dan 50-100 ppm. Op kleigronden mag het gehalte hoger zijn.

Zink

Gebrek aan zink is tot nu toe in Nederland alleen geconstateerd in de fruitteelt. Dit zinkgebrek is in het algemeen een gevolg van te hoge fosfaattoestand. Ook is in Nederland zinkgebrek bij dieren als gevolg van te lage zinkgehalten in het voer niet bekend. Men kan dus stellen dat de Nederlandse gronden nog niet gekomen zijn beneden de noodzakelijke voor de plant opneembare hoeveelheid zink (waarden X_1 en X_2 in figuur 1 en 2).

De eerste melding van zinkovermaat in Nederland is gedaan door Meijer en Goedewagen (1940). Zij constateerden ernstige schade aan het grasbestand als gevolg van verzinkt ijzergaas in een vakkenproef.

De grootste zinkresistentie constateerden zij bij fioringras (*Agrostis scabra*). Schapezuring (*Rumex Acetosella*) en veldbeemdgras (*Poa pratensis*) waren tamelijk resistent. Zeer gevoelig zijn duizendblad (*Achillea Millefolium*), smalle weegbree (*Plantago lanceolata*) en rode klaver (*Trifolium pratense*).

De opneembaarheid van zink door de plant uit de grond wordt in sterke mate bepaald door de zuurgraad van de grond en de fosfaatvoorziening. In tabel 11 is de invloed van bekalking op een grond met zinkovermaat bij bieten vermeld.

Tabel 11. Invloed van bekalking op de groei en het zinkgehalte van bieten op een grond met zinkovermaat

Hoeveelheid CaCO ₃ gram/kg grond	pH	Zinkgehalte grond mg/kg (2½ % azijnzuur)	Loofopbrengst gram/pot	Zinkgehalte loof mg Zn/kg ds
0	5,4	641	0	-
1,33	5,6	731	0,4	1697
3,33	6,5	688	3,8	479
6,66	6,9	635	6,3	236

(Henkens 1961)

Uit deze tabel blijkt dat bij pH 5,4 de planten niet groeiden. Door de pH te verhogen tot 6,9 ontwikkelden de planten zich normaal. Door de bekalking werd het zinkgehalte sterk verlaagd. Bij pH 6,9 komt het zinkgehalte overeen met de door Von Hodenberg (1974) genoemde toxische waarde van 240 mg/kg in bietebblad.

Hoewel de bekalking de opneembaarheid van zink sterk verlaagt, wordt het gehalte aan zink in de grond oplosbaar in 2½ % azijnzuur niet verlaagd. Hieruit volgt dat deze methode als zodanig niet geschikt is. Dit blijkt ook uit de verschillende grenswaarden die in de literatuur vermeld worden. Webber (1972) vermeldt als grenswaarde voor tarwe bij pH 5,5 334 en bij 7,5 667. Koukoulakis (1972) constateerde zinkovermaat bij een zinkgehalte (2½ % azijnzuur) van 170 en een pH 4,5. De resultaten van het grondonderzoek op zink door extractie met 2½ % azijnzuur moeten dus in afhankelijkheid van de pH worden geïnterpreteerd.

De invloed van bekalking op de beschikbaarheid van zink in de grond komt wel tot uiting bij extractie van de grond met ammoniumacetaat (Wear 1956; Koetsveld 1961).

Hetzelfde constateerde Peech (1941) bij extractie van de grond met 1 N natriumchloride. Smilde e.a. (1974) constateerden een goede correlatie tussen het zinkgehalte in bonen en mais en de hoeveelheid zink in de grond extraheerbaar met ammoniumacetaat. Door bekalking wordt dit gehalte in de grond verlaagd. Zij komen tot de conclusie dat zowel kalk als fosfaat nodig zijn om zinkovermaat op te heffen. Hoewel fosfaat ook de hoeveelheid zink extraheerbaar met ammoniumacetaat in de grond verlaagt, zijn zij van mening dat zink-fosfor interactie meer een plantefysiologische zaak is.

De door Smilde e.a. bestudeerde grond met zinkovermaat bevatte 36,54 ppm in ammoniumacetaat oplosbaar zink. Bij katoen, boon en mais traden op deze grond ernstige groeiremmingen op. Van Koetsveld en Lehr (1971) hebben in een groot aantal gronden het in ammoniumacetaat oplosbaar zink bepaald. De in tabel 12 vermelde gemiddelde zinkgehalten laten zien dat het zinkgehalte op vele gronden tamelijk hoog is, gezien tegen de achtergrond van het door Smilde vermelde gehalte. Er blijkt een duidelijke relatie met de pH van de grond.

Tabel 12. Extraheerbaar zink in Nederlandse gronden (ammoniumacetaat), gerangschikt volgens opklimmende pH-trappen

Aantal monsters	Grondsoort	pH-KCl	Zn mgK
20	veenklei	4,6 - 4,7	20
100	veenklei	4,9 - 5,5	10
80	rivierklei	5,7 - 7,0	6,1
90	zeeklei	6,2 - 6,9	3,7
110	zeeklei	7,0 - 7,6	2,5
11	humuszand*	4,7 - 5,4	25
22	humuszand*	5,6 - 6,5	21

v.Koetsveld en Lehr 1961

*) Achterhoek

Ook de zinkgehalten in het gras in verschillende gebieden door de schrijvers vermeld wettigen het vermoeden dat in Nederland veel zinkrijke percelen voorkomen (tabel 13).

Tabel 13. Zink in gras van Nederlandse gronden in mg/kg drogestof

Aantal monsters	Herkomst	Jaar	Gemiddeld zink mg/kg	Traject
196	Noord-Holland	1955-57	160	17-590
117	Zuid-Limburg	1955-57	240	47-581
33	Achterhoek	1958	98	57-179
40	Woudenberg	1958 v.j.	43	25-166
40	Woudenberg	1958 n.j.	55	34- 92
20	Hoogland	1959 n.j.	54	42- 70
v. Koetsveld en Lehr 1961				

Uit de tabel blijkt dat het weidegras op klei en kleiveen in Noord-Holland en op de lössgronden in Limburg zeer hoge zinkgehalten kan hebben. Ter vergelijking zij vermeld dat het zinkgehalte van het weidegras op de percelen langs de Dommel waar geen akkerbouwgewassen konden groeien ten gevolge van zinkovermaat 150-200 mg/kg bedroeg. Het normale zinkgehalte van weidegras is 30-100 mg/kg.

Volgens sommige auteurs is het zinkgehalte van de plant een beter criterium voor zinkovermaat dan het zinkgehalte van de grond. Dit wordt niet bevestigd door het onderzoek van Van Drielen de Haan (aangehaald door Smilde 1975). Zij onderzochten in een potproef met 6 verschillende gronden de tolerantie van voor zink toegediend als zinkacetaat.

De toxische doses zijn vermeld in tabel 14. Uit deze tabel blijkt dat de toxische doses in overeenstemming met de verwachting verschilt van grond tot grond. Het zinkgehalte in het groene loof bij deze toxische dosis is zeer verschillend. Hetzelfde geldt voor de korrel.

Hieruit kan men afleiden dat het zinkgehalte van de plant als zodanig niet zo veel zegt over opbrengstdepressies. Hetzelfde geldt voor het zinkgehalte van de korrel.

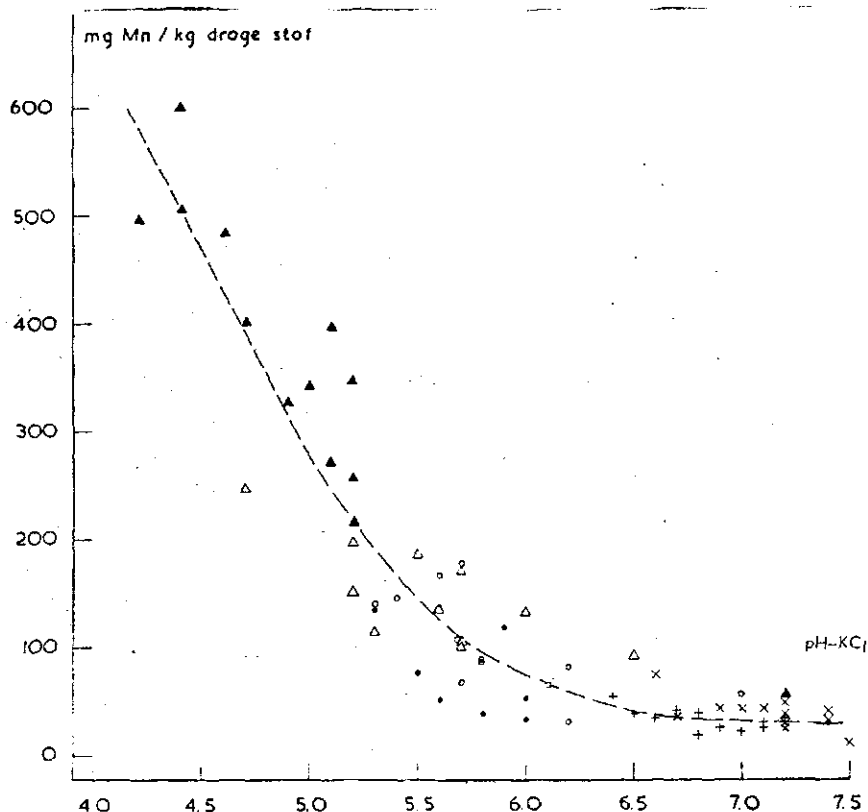
Tabel 14. Toxische doses Zn voor haver op verschillende grondsoorten en de daarbij behorende Zn-gehalten in loof en korrel (Van Driel en de Haan)

Grondsoort	Toxische dosis mg/kg	Zinkgehalte mg/kg	
		loof	korrel
Lichte zeeklei	100	285	71
Middelzware zeeklei	200	429	80
Zware rivierklei	> 800	> 969	> 161
Humusarm zand	200	1432	158
Matig humusrijk zand	400	1786	215
Humusrijk zand	> 800	> 648	> 92

Zowel mens als dier zijn erg tolerant voor zink. De tolerantiegrenzen liggen tussen 600 tot 1000 ppm Zn in de drogestof (Hartmans 1978). Op de percelen langs de Dommel met zeer hoge zinkgehalten in gras en grond werden geen afwijkingen bij rundvee geconstateerd. Aan varkenskrachtvoer wordt \pm 100 ppm Zn toegevoegd. Evenals voor koper geldt voor zink dat er al lang moeilijkheden zijn met de plantegroei voordat bij mens en dier moeilijkheden optreden.

Mangaan

De beschikbaarheid van mangaan in de grond wordt vooral bepaald door de pH van de grond. Naarmate de pH van de grond lager is wordt het mangaan beter opgenomen. Mangaanvergiftiging bij akkerbouwgewassen wordt dan ook alleen maar waargenomen bij lage pH (Löhnis 1946, '50, '51, '52, Middelburg 1957). Ook op grasland is de pH de belangrijkste factor die het mangaangehalte van het gras bepaald. In figuur 5 wordt het verband tussen de pH van de grond en het mangaangehalte van het gras weergegeven. Op zandgrond is ook een verband tussen de pH van de grond en het mangaangehalte van het gras, maar de spreiding is groter.



Figuur 5: Verband tussen de pH van de grond en het mangaangehalte van gras op kleigronden.

Een gevaar van te hoge mangaanopname voor de mens is niet aanwezig omdat deze gewassen niet bij lage pH worden verbouwd. Op grasland met lage pH kunnen zeer hoge mangaangehalten in het gras voorkomen.

Grashuis (1957) geeft als hypothese dat hoge mangaangehalten (> 400 ppm) in het gras nymfomanie kunnen veroorzaken.

Molybdeen

Het molybdeengehalte van de plant wordt bepaald door de hoeveelheid MoO_4^{2-} ionen in de grond. Hoewel de plant in geringe mate molybdeen als kation kan opnemen is dit molybdeen minder effectief in de plant. Alle factoren die de hoeveelheid MoO_4^{2-} in de bodemoplossing verhogen, verhogen het molybdeengehalte van de plant. Daarom is molybdeen het enige sporelement waarvan de opneembaarheid toeneemt met stijgende pH.

Molybdeengehalten van meer dan 20 mg/kg drogestof in het ratsoen kunnen aanleiding geven tot storing in de koperhuishouding van het dier. In het algemeen is het molybdeengehalte van het Nederlandse gras 1-4 mg/kg. Hoge molybdeengehalten kunnen voorkomen in klavers. Zo vond

Wind (1957) in hopperupsklaver in de Wieringermeer 86 mg Mo per ha drogestof. De hier weidende runderen hadden ernstige diarree. Ons zijn zeer hoge molybdeengehalten in gras bekend in de omgeving van een chemische fabriek; de grazende dieren waren zeer ernstig ziek en herstelden na toediening van kopersulfaat. Na het plaatsen van een installatie op de schoorsteen van de fabriek werd het molybdeengehalte van het gras weer normaal.

Gezien de sterke invloed van molybdeen op de koperhuishouding van het dier wordt molybdeen gebruikt om kopervergiftiging bij schapen te genezen.

Bronnen

Het ligt voor de hand dat door onoordeelkundig of onnodig gebruik van spoorelementmeststoffen het gehalte in de grond te hoog kan oplopen. Dit gevaar is echter gering, hoewel vergissingen niet kunnen worden uitgesloten.

Het gevaar zit meer in de afvalstoffen van de samenleving (compost, zuiveringslib e.a.) die de landbouw voor bemestingsdoeleinden worden aangeboden. Compost is van oudsher steeds geliefd geweest bij de praktijk en op vele proefvelden is het gunstig effect van compost aangetoond. Vroeger was stadsvuil het middel tegen kopergebrek. De publicatie van Riem Vis (1971) laat zien dat ook zuiveringslib een positieve invloed op de opbrengst kan hebben. De directe werking berust voornamelijk op de levering van stikstof en fosfaat.

Deze afvalproducten bevatten echter ook een hoeveelheid spoorelementen. Wij willen ons hier beperken tot koper en zink, omdat in het voorgaande gebleken is dat deze vooral gevaren inhouden. In tabel 15 is het gemiddelde gehalte aan koper en zink van slib van huishoudelijke oorsprong en stadsvuilcompost vermeld (de Haan 1976)

Tabel 15. Gemiddelde gehalte aan koper en zink van zuiveringslib (huishoudelijke oorsprong) en stadsvuilcompost mg/kg drogestof

Zuiveringslib	1650 Zn	420 Cu
Stadsvuilcompost	1500 Zn	600 Cu
		de Haan 1976

In slib van installaties waar vrij veel afvalwater van metaalverwerkende industrieën wordt ontvangen kunnen de gehalten veel hoger zijn. Uit bovenstaande tabel blijkt dat de in tabel 1 genoemde hoeveelheden die per ha worden onttrokken reeds door zeer kleine hoeveelheden zuiverings-slib en compost worden gegeven. Stalmest bevat volgens Kolenbrander en de la Lande Cremer (1967) 70 mg Zn en 14 mg Cu per kg drogestof. Met 3570 kg ds of 17 ton stalmest wordt de onttrekking dan gecompenseerd.

Een zeer belangrijke bron van koper en zink is de varkensmest. In Nederland worden enorme hoeveelheden varkensmest geproduceerd. Als gevolg van toevoeging van koper en zink aan het krachtvoer is het koper- en zinkgehalte van varkensmest hoog. Per kg drogestof bevat varkensmest ± 1000 mg Cu en ± 800 mg Zn. Met 40 ton dunne mest (3200 kg drogestof) wordt dus 3,2 kg Cu en 2,6 kg Zn per ha gegeven. Dit is 60 keer de onttrekking van koper op bouwland en 10 keer de onttrekking aan zink.

De hoeveelheden die zowel van zuiveringsslib als compost als van varkensmest per ha per jaar mogen worden gebruikt hangen af van de vraag met hoeveel mg per kg grond het koper resp. het zinkgehalte mag stijgen.

Enkele jaren geleden heb ik het voorstel gedaan om per ha bouwland niet meer dan 1000 gram koper per ha bouwland te geven en 500 gram per ha grasland. Hierdoor zal het kopergehalte van de grond met $\pm \frac{1}{2}$ mg op bouwland stijgen en ± 1 mg op grasland. Indien dit zou worden voorgeschreven betekent dit dat het kopergehalte in varkensmest moet worden verlaagd (kopervoer) of dat slechts 12,5 ton varkensmest per ha bouwland gegeven zou kunnen worden.

Er worden op het ogenblik eisen opgesteld t.a.v. maximum gehalten aan sporelementen en metalen van de verschillende afvalproducten, die als meststof gebruikt mogen worden.

Voor de overige bronnen zij verwezen naar de inleiding van dr. K. Smilde.

Literatuur

Batey, T.C., Berryman and C. Line

- 1972 The disposal of copper-enriched pigmanure slurry on grassland.
J.Br.Grassl.Soc. 27: 134-143.

Grashuis

- 1957 De betekenis van mangaan voor mens en dier.
Landbouwk. Tijdschr. 69: 642-669.

Haan, S. de

- 1976 Afvalwaterzuiverings-slib als meststof of grondverbeteringsmiddel.
Landbouwk. Tijdschr. 88: 21-27.

Henkens, Ch.H.

- 1958 De waarde van de koperbepalingen met *Aspergillus niger* op bouwland.
VLO 64.3.
- 1961 Koperbepalingen op bouwland. De waarde van chemische bepalingmethoden in vergelijking met *Aspergillus niger* methode.
VLO 67.10.
- 1961 Zinkovermaat op bouwland.
Landbouwk. Tijdschr. 73: 917-926.
- 1962 Verticale verplaatsing van koper in de grond.
Landbouwk. Tijdschr. 74: 16-23.
- 1962 Bedeutung des Kupfers für Ackerbau und Grünland.
Landwirtsch. Forschung 16 Sonderh.: 56-65.
- 1972 Molybdenum uptake by beets.
Agric. Res. Rep. 775.

Hodenburg von, Adelheid

- 1974 Ermittlung von Toxizitäts-Grenswerten für Kupfer, Zink und Blei in Getreide, Rotklee und Rüben sowie Aufklärung der Toxizitätsschaden an Feldpflanzen im Harzvorland.
Inaugural Diss. Inst. Pflanzenern. Bodenk. Kiel.

Kolenbrander G.J. en L.C.N. de la Lande Cremer

- 1967 Stalmest en gier.
Veenman, Wageningen

Koetsveld, E.E. van en J.J. Lehr

1961. Over het zinkgehalte van grond en gras in Nederland en de betekenis hiervan voor de voeding van het rundvee.
Landbouwk. Tijdschr. 73: 371-381.

- Koukoulakis, P. 1973 Effects of P-Zn interaction and lime on plantgrowth in the presence of high levels of extractable zinc. IB-rapport nr. 4.
- Löhnis, M.P. 1946 Een voedingziekte in bonen (*Phascolus*) Tijdschr. over Planteziekten 52: 157-160.
- 1950 Verschijnselen van mangaanvergiftiging bij cultuurgewassen. TNO-Nieuws 5: 150-155.
- 1951 Manganese toxicity in field and market garden crops. Plant and Soil 3: 193-221.
- 1952 Injury due to excess of manganese to potatoes. Tijdschr. over planteziekten 58: 215-219.
- Luit, B. van 1966 Invloed van de kopertoestand van de grond op het kopergehalte van gras en klaver.
- 1975 De kopertoestand van zeeleigronden. Rapport IB nr. 1.
- Lundblad, K., Olaf Svanberg and Per Ekman 1949 The availability and fixation of copper in Swedish soils. Plant and Soil 1: 277-301.
- Meyer, C en M.A.J. Goedewagen 1940 Een geval van zinkvergiftiging door gebruik van verzinkt ijzergaas. Landbouwk. Tijdschr. 52: 17-19.
- Middelburg, H.A. 1957 Bemesting en mangaanvergiftiging. Landbouwk. Tijdschr. 69: 766-770.
- Peech, M. 1941 Availability of ions in sandy soils. Soil Sci. 51: 473-485.
- Purves, P. and E.J. Mc Kenzie 1973 Effects of application of municipal compost on uptake of copper, zinc and boron by garden vegetables. Plant and Soil 39: 361-371
- Riem Vis, F. Het gebruik van rioolslib als meststof. Bedrijfsontwikkeling 2: 9-12.
- Smilde, K.W. and Ch. H. Henkens 1967 Sensitivity to copper deficiency of different cereals and strains of cereals. Neth.J. Agric.Sci. 15: 249-258.

- * Smilde, K.W. 1976 Toxische gehalten aan zware metalen (Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, en Cd) in grond en gewas.
Een literatuuroverzicht. Nota 25 - IB.
- Walsh, L.M., W.M. Erhardt and H.D. Scibel
1972 Copper toxicity in snapbeans (*Phaseolus vulg.*).
J. Environ Chuality 1: 197-200.
- Wear, J.J. 1956 Effect of soil pH and calcium on uptake by plants.
Soil Sci. 81: 311-315.
- Webber, J. 1972 Effect of toxic metals in sewage on crops.
Wat. Pollut. Control: 404-413.
- Wind, J. 1957 Sporenelementen in ons grasbestand.
Landbouwk. Tijdschr. 69: 608-618.