

[avv]iv23

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Enkele onderzoeken naar de chemische eigenschappen van flugsand

C. Sonneveld
C.W. van Elderen

December 1993

Intern verslag nr 23

BIBLIOTHEEK
PROEFSTATION VOOR TUINBOUW
ONDER GLAS TE NAALDWIJK

22 33084

A
2
3
74

INHOUDSOPGAVE

Pagina

1. Doelstelling
2. Opzet van het onderzoek
3. Resultaten
4. Conclusies
5. Bijlagen

1. DOELSTELLING

Bij het telen van *hippeastrum* in bedden met flugsand in de praktijk traden verkleuringen en necrose op in het blad. De groei van de planten werd sterk geremd. Het beeld had geen duidelijk omlind patroon. De kleur van de afwijking varieerde van bleek grijs tot geel en kwam vooral voor in de bovenste helft van het blad. Door sterke lichtinstraling wordt het verschijnsel bevorderd, wat duidelijk werd doordat bladgedeelten die beschaduwde werden door andere bladeren minder waren aangetast.

Het doel van het onderzoek dat is uitgevoerd, was het opsporen en verhelpen van de kwaal.

OPZET VAN HET ONDERZOEK.

De verschijnselen traden in eerste instantie in sterke mate op bij het bedrijf van de heer J. Vellekoop, Groenendaalseweg 82, Bleiswijk. In tweede instantie kwamen de verschijnselen ook voor op het bedrijf van de heer M. Vellekoop, Lookwatering 8, Den Hoorn. Ook deden de verschijnselen zich voor in de proef met verschillende substraten van de heer J. Doorduyn in de kassen van het PTG. Op de beide tuinbouwbedrijven werden de *hippeastrums* geteeld in bedden gevuld met flugsand en op het PTG werden ze geteeld in diverse substraten van vulcanische oorsprong. Op de bedrijven werden monsters verzameld van gewassen waarin de verschijnselen duidelijk voorkwamen en waarin deze niet of nauwelijks voorkwamen. In de proef op het PTG werden gewasmonsters genomen uit vakken waarin de verschijnselen niet en in verschillende mate voorkwamen.

Uit analyses van de voedingsoplossingen in het wortelmilieu bleek, dat de zinkgehalten vaak erg laag waren, ondanks het feit dat regelmatig zink werd toegediend. Ook bleek dat het kopergehalte sterk kon fluctueren. Om deze reden is op het laboratorium ook een onderzoek ingesteld naar de zink en koperhuishouding van flugsand.

RESULTATEN.

Gewasonderzoek.

In de loop van de periode 1992-1993 werden gewasmonsters verzameld in gevallen waar de verschijnselen optraden. De resultaten worden hieronder chronologisch weergegeven (tabel 1)

Tabel 1. Resultaten van het gewasonderzoek op het bedrijf van de heer J.Vellekoop te Bleiswijk. Gehalten in mmol/kg droge stof

Omschrijving		Mn	Fe	Zn	B	Cu	P
Bemonstering 18-2-92	Ras: Red Lion	Gehele bladeren					
Goed blad		2.0	1.5	0.26	3.1	0.04	
Afwijkend blad		3.1	1.7	0.18	3.5	0.03	
Bemonstering 27-4-92	Ras : Red Lion	Gehele bladeren					
Geel blad		2.4	2.1	0.14	6.2	0.06	
Goed blad uit slecht vak		2.1	1.1	0.24	4.7	0.12	
Goed blad uit goed vak		1.3	1.2	0.30	2.8	0.13	
Bemonstering 14-5-92	Ras: Red Lion	Sterk aangetast blad, onderzocht in delen					
Top (sterke vergeling en necrose)					7.4	0.05	136
Midden (lichte aantasting, alleen verkleuring)					2.0	0.05	128
Basis (geen aantasting)					1.4	0.04	108
Bemonstering 15-7-92	Rassen: Red Lion, licht aangetast en Masui niet aangetast. Blad onderzocht in delen.						
	Red Lion						
Top		6.3		0.32		0.06	
Midden		1.1		0.30		0.06	
Basis		0.4		0.22		0.03	
	Masui						
Top		2.8		0.69		0.09	
Midden		0.8		0.54		0.07	
Basis		0.4		0.46		0.05	
Bemonstering 27-6-93	Ras: onbekend. Licht aangetast blad, onderzocht in delen.						
Top		2.8	0.9	0.20		0.08	
Basis		0.8	0.6	0.25		0.06	
Bemonstering 4-8-93	Ras: Red Lion. Licht aangetast blad onderzocht in delen						
Top		5.22	1.03	0.21	7.45	0.04	
Basis		0.39	0.43	0.30	1.72	0.04	

De analysecijfers geven aanleiding tot de volgende opmerkingen. Het mangaangehalte ligt doorgaans op een redelijk niveau en lijkt daarom geen verklaring te geven voor de afwijkingen. Mangaan accumuleert sterk in de bladpunten, dit is een bekend feit en kan bij te sterke accumulatie aanleiding geven tot bladpuntnecrose. De shadebeelden duiden daar echter niet op. De ijzergehalten zijn normaal en vertonen geen samenhang met de afwijkingen.

Bij zink treedt een duidelijke samenhang op met de afwijking. In alle ge-

vallen is het zinkgehalte in het blad lager als het is aangetast. Bovendien liggen de gehalten op een niveau waar zinkgebrek verwacht kan worden. In het goede blad liggen de gehalten gemiddeld over het blad tussen 0.24 en 0.56; bij lichte aantasting tussen 0.22 en 0.28 en bij zware aantasting tussen 0.14 en 0.18. Hierbij is gemiddeld over bladdelen als deze afzonderlijk waren onderzocht. Voor borium liggen de gehalten op een redelijk niveau, maar verschillen sterk naar bladdelen. De gehalten aan koper liggen soms vrij laag en vertonen een relatie met de symptomen. Gezond blad varieert tussen 0.04 en 0.13, bij lichte aantasting tussen 0.04 en 0.07 en bij zware aantasting tussen 0.03 en 0.06. De verschillen zijn echter minder evident dan bij zink. Het gehalte is aan de basis lager dan aan de top. Fosfaat is één maal bepaald. Het gehalte ligt op een redelijk niveau en is aan de basis lager dan aan de top.

Tabel 2. Resultaten van het gewasonderzoek op het bedrijf van de heer M.Vellekoop te Den Hoorn. Gehalten in mmol/kg droge stof.

Omschrijving		Mn	Zn	B	Cu
Bemonstering 18-12-92	Ras: Hercules	Aangetast blad onderzocht in gedeelten.			
Top		1.0	0.35	2.7	0.04
Basis		0.4	0.28	1.8	0.04
Bemonstering 24-3-93	Rassen Hercules en Mont Blanc.	Bovenste helft van de bladeren onderzocht.			
Herculus gezond			0.41		0.17
ziek			0.17		0.14
Mont Blanc ziek			0.21		0.06

De resultaten geven aanleiding tot de volgende opmerkingen. Voor zink en koper zijn het gehalte in zieke bladeren lager dan in de gezonde bladeren bij de bemonstering van maart 1993. De bemonstering van december 1992 laat vooral lage kopergehalten zien.

Tabel 3. Resultaten van gewasonderzoek op het PTG, proef J, Doorduyn. Gehalten in mmol/kg droge stof. Alleen bladtoppen bemonsterd.

Omschrijving	Aantasting	Zn	Cu
Geteeld in pumice 1-2 mm	geen	0.28	0.055
Geteeld in waszand 0-5mm	licht	0.14	0.060
Geteeld in gebroken lava 1-4mm	matig	0.12	0.064
Geteeld in gebroken lava 0-3mm	sterk	0.10	0.056

Uit de resultaten van tabel 3 blijkt een duidelijke samenhang tussen de mate van aantasting en het zinkgehalte in het gewas. Met koper is deze samenhang niet aanwezig. Voor een gezond gewas moet het gehalte aan zink in het gewas blijkbaar dicht bij 0.30 mmol/kg liggen.

Uit de resultaten van het gewasonderzoek van de drie gepresenteerde gevallen kan als conclusie worden getrokken dat er aanleiding is te veronderstellen dat de verschijnselen in het blad samenhangen met een laag zink- of kopergehalte. De aanwijzingen voor zink zijn duidelijker dan voor koper. Voor zink lijkt een gehalte van 0.30 mmol/kg droge stof noodzakelijk en voor koper zou een gehalte van 0.10 wenselijk zijn.

Bij een bezoek op het bedrijf van Vellekoop in Bleiswijk werd bij het ras Rilona een verschijnsel aangetroffen wat waarschijnlijk een andere oorzaak had, althans de beelden verschilden sterk van die welke in het voorgaande zijn besproken. Het verschijnsel doet zich speciaal voor bij genoemd ras en wordt vrij algemeen waargenomen. Het wordt gekenmerkt door necrose in de bladpunten en beperkt zich daartoe nadrukkelijk. Schade brengt het symptoom daarom nauwelijks met zich. Toch werden bladmonsters genomen en onderzocht. De resultaten zijn in tabel 4 weergegeven.

Tabel 4. Analyse resultaten van bladeren van het ras Rilona waarin necrose in de bladpunten bij optrad. Gehalten in mmol/kg droge stof.

Omschrijving	Mn	Fe	Zn	B	F	Cu	Mo
Top	11.7	1.0	0.30	44.0	---	0.04	0.03
Midden	1.0	0.7	0.34	4.4	0.03	0.05	0.03
Basis	0.3	0.3	0.39	2.2	<0.03	0.05	0.02

Uit deze gegevens blijkt dat de necrose aan de punten van de bladeren veroorzaakt wordt door ophoping van mangaan of borium. Voor deze elementen is het bekend dat ze zich aan de punten en bladranden sterk ophopen en necrose kunnen veroorzaken. Het was interessant geweest als ook voor fluor het onderzoek in alle bladdelen verricht had kunnen worden, want fluor kan zich ook sterk in bladtoppen ophopen. Voor de toppen was echter niet voldoende materiaal beschikbaar. Het gehalte aan fluor is echter laag, want voor gevoelige gewassen ligt de schadegrens op ongeveer 0.5 mmol/kg droge stof.

Onderzoeken op het laboratorium.

Bij het zoeken naar de oorzaak van de lage opnamen aan zink en koper in het gewas werd gekeken naar de gehalten in het wortelmilieu. Hierbij bleek dat doorgaans lage zink- en hoge kopergehalten werden gevonden bij normale toedieningen van deze elementen. Voor zink werden in het drainwater al spoedig gehalten beneden 1 mmol/l gevonden en voor koper gehalten boven 1.5 mmol/l. Voor zink moest dus blijkaar gezocht worden naar vastlegging en voor koper naar moeilijkheden bij de opname, respectievelijk beschikbaarheid voor de plant.

Op het laboratorium werden daartoe een drietal experimenten uitgevoerd. In het eerste experiment werd een 1:1 volume verhouding flugsand/voedingsoplossing gemaakt, geschud en gedurende een week daarna op het laboratorium bewaard. tijdens deze periode werd regelmatig bemonsterd en onderzocht op Fe, Mn, Zn en Cu. Twee voedingsoplossingen werden gebruikt: een min of meer standaardoplossing van nutriflora/kalksalpeter en dezelfde oplossing met toevoeging van extra Fe-EDDHA. Naast een behandeling met flugsand, zoals

hiervoor omschreven, werd een blanco voedingsoplossing (dus zonder flugsand) opgenomen. In totaal waren dus vier behandelingen opgenomen. De oplossingen werden direct na bereiding, na 1, 3, en 7 dagen onderzocht op Fe, Mn, Zn en Cu.

Nadere details over de opzet van de proef zijn te vinden in bijlage 1, waarin ook de resultaten zijn opgenomen. Uit deze resultaten bleek, dat de extra toevoeging van Fe -EDDHA alleen invloed had op de ijzergehalten en geen duidelijk effect had op de uitkomsten van de andere bepalingen. De effecten na een week bewaren zijn samengevat in tabel 4, nadat gemiddeld was over de beide "ijzerbehandelingen".

Tabel 4. De invloed van flugsand op de gehalten aan micro elementen in een voedingsoplossing na een week standtijd. Gehalten in $\mu\text{mol/l}$.

Behandeling		Fe	Mn	Zn	Cu
Controle	direct na bereiding	18.0	7.9	2.6	1.2
	na een week staan	18.0	7.8	1.4	0.7
Flugsand	direct na bereiding	18.8	2.5	3.0	3.1
	na een week staan	13.4	3.0	2.2	4.6

Zoals blijkt neemt het ijzergehalte iets af als flugsand in de voedingsoplossing aanwezig is. Mangaan neemt direct af bij flugsand, maar verandert daarna niet sterk meer. Zink wordt niet duidelijk beïnvloed door flugsand, maar wordt zowel met als zonder flugsand wat verlaagd in de loop van de tijd. Koper wordt sterk verhoogd door flugsand.

Het feit dat geen reactie van het flugsand op het zinkgehalte werd gevonden in het eerste experiment, en effecten op zink in de praktijk zo overduidelijk aanwezig waren, was aanleiding om het experiment te herhalen over een langere tijdsduur. Een blanco voedingsoplossing zoals omschreven bij de eerste proef werd vergeleken met eenzelfde oplossing met flugsand er in; 1:1 volume verhouding. De behandeling met flugsand is in duplo opgenomen. De proef werd nu gedurende 16 weken gevolgd om na te gaan of het vastleggen van zink dan plaats vond. Opzet van de proef en de volledige analyseresultaten zijn in bijlage 2 opgenomen. In tabel 5 is een overzicht gegeven van de begin en eindsituatie.

De gegevens van de beide flugsand herhalingen zijn daarbij gemiddeld.

Tabel 5. De invloed van flugsand op de analyseresultaten van micro elementen in een voedingsoplossing na een standtijd van 16 weken. Gehalten in $\mu\text{mol/l}$.

Behandeling		Fe	Mn	Zn	Cu
Controle	direct na behandeling	12.0	8.4	2.6	1.40
	na 16 weken standtijd	12.9	9.4	2.8	1.49
Flugsand	direct na behandeling	13.6	2.0	3.6	3.94
	na 12 weken standtijd	8.0	1.0	1.2	5.02

Uit de resultaten blijkt een goede overeenstemming met de eerste proef. IJzer wordt ook nu in de behandeling met flugsand verlaagd. Mangaan wordt direct sterk verlaagd en wordt gedurende de standtijd verder verlaagd en zink blijkt nu op den duur ook te worden verlaagd. Dit proces begon bij zink pas na 4 weken. Koper is door flugsand sterk verhoogd.

In dezelfde proef is nagegaan wat het effect is van extreem aanzuren van de voedingsoplossing met het flugsand. De pH van de blanco voedingsoplossing was na 16 weken 4.2 en van de flugsand suspensie 6.7. Het aanzuren gebeurde tot pH 4.0 en pH 2.0. Bij de blanco oplossing traden nagenoeg geen effecten op. Bij de flugsand suspensie waren bij pH 4.0 geen grote effecten te zien. Bij pH 2.0 echter werden ijzer en zink, maar vooral mangaan sterk verhoogd. Koper daarentegen werd sterk verlaagd tot het niveau van de blanco oplossing.

In de derde proef zijn nog twee aspecten bestudeerd in het kader van het onderzoek. In de proef werd uitgegaan van 1 volume flugsand en twee volumens voedingsoplossing. De voedingsoplossing werd nu regelmatig over het flugsand gecirculeerd. Zie hiervoor de proefopzet in bijlage 3. Verder werd in de proef gebruikt flugsand en vers flugsand opgenomen, ten einde na te kunnen gaan of het vrijkomen van het koper samenhangt met het gebruik als substraat of dat er van nature koper aanwezig is in het materiaal. De resultaten van 24 dagen standtijd zijn opgenomen in bijlage 3. In tabel 6 zijn de resultaten aan het begin en het einde van de proef opgenomen.

Tabel 6. De invloed van het recirculeren van een voedingsoplossing over flugsand op het gehalte aan micro elementen daarin. Gehalten in $\mu\text{mol/l}$.

Behandeling		pH	Fe	Mn	Zn	Cu
Controle	direct	4.8	11.4	8.9	2.6	1.26
	standtijd van 12 dagen	5.2	10.8	8.6	3.3	2.31
Vers flugsand	1 dag circuleren	6.2	8.6	4.4	2.8	2.16
	12 dagen circuleren	6.1	6.6	1.3	2.9	5.11
Oud flugsand	1 dag circuleren	5.9	10.4	7.0	2.6	1.85
	12 dagen circuleren	6.7	7.7	0.4	2.9	4.08

De pH wordt duidelijk verhoogd door het recirculeren over flugsand. Voor ijzer mangaan en koper treden dezelfde effecten op als in voorgaande proeven.

Verschil is er niet tussen het verse en het gebruikte (oude) flugsand. Voor het optreden van het effect op zink is de duur van de proef te kort geweest.

Base capaciteit van flugsand

Ten einde informatie te verkrijgen over de basecapaciteit van flugsand is een titratieonderzoek gedaan op het laboratorium. Hierbij werd een bepaalde hoeveelheid flugsand gemengd met water regelmatig op pH 4.0 gebracht en werden de hoeveelheden zuur die werden verbruikt genoteerd. Tweemaal werd een proef gedaan, beide keren werd geconstateerd dat na drie dagen nog geen stabiel evenwicht was bereikt. De eerste maal werd in kleine hoeveelheden toegevoegd en werd een verbruik gemeten van 34 mmol/l flugsand. De tweede maal werd eerst een grote hoeveelheid toegevoegd op basis van de eerste meting en werd daarna in kleinere hoeveelheden bijgevoegd. Hierbij werd 54 mmol/l gemeten. De pH was bij de aanvankelijk grote toevoeging 2.7 geweest. Detail gegevens over de titratieexperimenten zijn opgenomen in bijlage 4.

Om de aard van het basische materiaal in flugsand vast te stellen zijn een aantal analyses uitgevoerd. Koolzurekalk bleek niet in het materiaal voor te komen, zodat naar andere verbindingen, met name oxides van elementen, gezocht is. In het gedroogd en gemalen materiaal is een extractie met 1 M HCl uitgevoerd. Naast calcium en magnesium bleek een belangrijke hoeveelheid ijzer en mangaan aanwezig. Zink werd in mindere mate gevonden. Theoretisch zou voor het oplossen van de hoeveelheid aan gevonden elementen ongeveer 7 maal de hoeveelheid zuur die bij het titratie experiment is verbruikt, door het flugsand opgenomen kunnen worden. Dit verklaard ook de continue langzame evenwichtinstelling. De oxides lossen zeer langzaam op. Detail gegevens over dit experiment zijn te vinden in bijlage 5.

3. CONCLUSIES

Gewasonderzoek van het blad van hippeastrum toonde aan dat het gehalte aan zink en koper in het aangetaste blad zeer laag was. De vergelings en necrose verschijnselen kunnen hierdoor goed worden verklaard.

De oorzaak van het optreden van de gebreksverschijnselen kan samenhangen met een moeilijke opname van deze elementen door hippeastrum. Deze verklaring is waarschijnlijk niet de enig juiste en mogelijke. In de praktijk is namelijk nooit gebleken dat dit gewas bij teelt in de kasgrond ernstige moeilijkheden ondervond en overeenkomende verschijnselen in ernstige mate vertoonde.

Het ligt dus voor de hand dat de oorzaak meer in het substraatmedium gezocht moet worden. Het optreden van zinkgebrek zal dan samen hangen met vastlegging van zink in het flugsand. Dit blijkt uit de lage zinkgehalten die worden aangetroffen in drainwater uit dit medium. Ook in literatuur is bekend dat zink in sterk alcalische gronden een lage beschikbaarheid heeft. Zie hierover Nelson, et al., 1959, Soil Science, Vol. 88, 275-283.

Het optreden van kopergebrek lijkt niet samen te hangen met een laag gehalte van dit element in het voedingswater. De kopergehalten worden juist verhoogd door het flugsand. Het optreden van kopergebrek moet daarom waarschijnlijk eerder verklaard worden uit een te geringe toediening van dit element. Dit zal samenhangen met het feit dat hoge gehalten aan koper die worden gevonden aanleiding geven tot vermindering van de toediening van dit element, terwijl het niet duidelijk is of het koper dat wordt gevonden uit het flugsand beschikbaar is voor de plant.

Uit een en ander zal het duidelijk zijn dat nog niet alles over de chemische eigenschappen van flugsand bekend is. Het is zeker geen inert materiaal. In afhankelijkheid van de pH blijken er elementen te worden vastgelegd of vrij te komen. Een nadere studie naar deze eigenschappen is zeker nodig als op grote schaal met flugsand gewerkt gaat worden. Overigens geldt dit niet allen voor flugsand, maar blijkbaar ook voor andere vulcanisch gesteenten. Een uitgebreide literatuurstudie kan mogelijk al veel verhelderen. Tot heden zijn duidelijke invloeden van het flugsand gebleken op de Mangaan, Zink en Koper huishouding. De invloed op de ijzerhuishouding was beperkt.

Onderzoek flugsand naar mogelijke zink-adsorptie

Naar aanleiding van het optreden van ernstige bladschade aan *Hippeastrum* (waarschijnlijk zink-gebrek?) op een bedrijf is onderzoek verricht naar mogelijke adsorptie van zink aan flugsand in combinatie met het toegepaste ijzerchelaat. Hiertoe is op het betreffende bedrijf een hoeveelheid flugsand bemonsterd. Dit monster is in 'veldvochtige' toestand ingezet in een 1:1 volumeverhouding met twee voedingsoplossingen. Het ingezette volume flugsand was 250 ml met een gewicht van 197 g. Direkt na inzetten is flink geschud en een klein volume monster van de voedingsoplossing genomen. De suspensies zijn bij kamertemperatuur bewaard, waarna op verschillende latere tijdstippen opnieuw een klein volume monster voedingsoplossing is genomen. Na monsternamen is gefiltreerd over 0,45 µm filters en het gehalte spoorelementen bepaald. Tevens zijn bij elke monsternamen de gehalten spoorelementen in de voedingsoplossingen zonder flugsand (blanco in de tabel) bepaald.

Bereiding voedingsoplossingen per liter :

- 1 0,833 g nutriflora-t + 1,000 g kalksalpeter
- 2 idem als 1 + 15 mg FeEDDHA (ca. 15 µmol Fe/l)

Tabel 1. Verloop gehalten spoorelementen, in µmol/l, in de tijd door invloed flugsand.

monster	tijd	Fe	Mn	Zn	Cu
blanco 1	direkt	10,9	7,9	2,6	1,36
voed. 1		13,6	2,4	3,2	3,10
blanco 2		25,1	7,9	2,5	1,16
voed. 2		26,8	2,6	2,8	3,14
blanco 1	na 24 uur	11,1	8,0	2,8	1,49
voed. 1		12,7	1,6	3,6	4,20
blanco 2		25,9	7,9	2,6	1,17
voed. 2		24,8	2,2	3,0	4,31
blanco 1	na 72 uur	11,6	7,9	2,6	1,59
voed. 1		11,4	2,0	3,6	4,86
blanco 2		26,1	8,1	2,3	1,40
voed. 2		22,6	3,0	3,2	4,99
blanco 1	na 1 week	10,6	7,7	1,5	0,89
voed. 1		9,7	2,8	2,4	4,68
blanco 2		24,9	7,9	1,2	0,46
voed. 2		19,0	3,3	2,0	4,56

Uit deze resultaten blijkt :

- het Fe-gehalte nauwelijks beïnvloed wordt, bij langer bewaren neemt het gehalte iets af hetgeen een normaal verschijnsel is
- het Mn-gehalte eerst sterk afneemt, maar toch stabiliseerd (mogelijk door vorming van onoplosbare oxiden)
- het Zn-gehalte iets toeneemt, maar over de gemeten periode stabiel blijft
- het Cu-gehalte eerst sterk toeneemt en in de tijd langzaam oploopt en later stabiliseerd

Gezien geen van deze resultaten aanleiding geeft tot bevestiging van het vermoeden van zink-adsorptie aan het flugsand is gezocht naar een ander element dat mogelijk de problemen zou kunnen veroorzaken. Hiertoe zijn na 1 week alsnog het gehalte borium, fluoride en nitriet in de voedingsoplossingen bepaald.

Tabel 2. Gehalten enige spoorelementen in $\mu\text{mol/l}$ voedingsoplossing na 1 week contacttijd met flugsand.

monster	B	F	NO_2
blanco 1	37	8	1,6
voed. 1	50	29	131,0
blanco 2	32	5	1,4
voed. 2	46	33	31,2

Uit deze resultaten blijkt :

- het borium-gehalte iets toegenomen
- het fluoride-gehalte flink verhoogd is
- het nitriet-gehalte zeer hoog is, hetgeen waarschijnlijk te wijten is aan de lange contacttijd waardoor reductie van nitraat heeft plaats gevonden

De oorzaak van de schade zou mogelijk het hoge fluoride-gehalte kunnen zijn. Het is bekend dat voor sommige gewassen een gehalte van ca $50 \mu\text{mol/l}$ in de bodemoplossing reeds schade kan geven. Ter controle zijn ter plaatse op het bedrijf twee monsters genomen; de voedingsoplossing bij vloedstand en het drainwater. Het fluoride-gehalte in deze monsters bedroeg respectievelijk 8 en $35 \mu\text{mol/l}$. De gevonden gehalten lijken beide aan de veilige kant, zodat ook fluoride als mogelijke initiator voor de problemen uitgesloten kan worden.

Aanvullend aan bovenstaand onderzoek zijn bladmonsters afkomstig van het betreffende bedrijf geanalyseerd. Na drogen en malen zijn diverse elementen bepaald.

Tabel 3. Gehalte enige elementen in bladmonsters uitgedrukt in mmol/kg stoofdroog gewas.

monster- code / element	P	Mn	Fe	Zn	Cu	B
goed blad	-	1,34	1,16	0,30	0,13	2,82
matig blad	-	2,11	1,14	0,24	0,12	4,73
slecht blad	-	2,44	2,14	0,14	0,06	6,16
slecht, rand	1,36	-	-	-	0,05	7,36
slecht, midden	1,28	-	-	-	0,05	2,04
slecht, basis	1,08	-	-	-	0,04	1,41

Uit deze resultaten blijkt dat zowel het koper- als zinkgehalte in het slechte blad zo laag zijn dat van gebrek sprake is. Voor met name het kopergehalte is dit vreemd gezien de verhoging van het gevonden gehalte in de voedingsoplossing bij de laboratoriumproef met het flugsand. Bij navraag bleek de routineanalyse van de voedingsoplossing op het bedrijf ook telkens een hoog kopergehalte aan te geven, zodat de dosering werd velaagd. Het vermoeden bestaat nu dat er sprake moet zijn van een bepaald

kopercomplex dat wel met de AAS-analysetechniek wordt gemeten, maar niet opneembaar is voor het gewas, ondanks het toch kunnen passeren van een 0,45 μm filter. Ditzelfde probleem heeft zich op het PTG ook voorgedaan in voedingsoplossingen van een recirculatiesysteem met veensubstraat. Een direkte verklaring over welk complex het zou kunnen gaan, organisch ofwel anorganisch, is niet te geven, maar nader onderzoek lijkt zeer wenselijk.

C.W. van Elderen
Chemisch laboratorium, PTG
juni 1992

Onderzoek flugsand naar mogelijke zink-adsorptie (deel II)

Het in juni uitgevoerde onderzoek heeft geen directe adsorptie van zink in relatie met flugsand uitgewezen, desondanks zijn bij gewasanalyses toch zeer lage zink-gehalten geconstateerd. Dit is aanleiding geweest om de proef nogmaals uit te voeren, maar nu over een veel langere periode. De proefopzet is hetzelfde als eerder omschreven, waarbij de behandeling met extra ijzerchelaat is weggelaten. Voor elke bemonstering is de suspensie geschud, waarna na bezinken 10 ml voedingsoplossing is genomen, gefiltreerd over 0,45 μ m filter, aangezuurd en spoorelementen gemeten.

Tabel 1. Verloop gehalten spoorelementen, uitgedrukt in μ mol/l, in de tijd door contact met flugsand.

monstercode	tijdstip	Fe	Mn	Zn	Cu
blanco	direkt	12,0	8,4	2,6	1,40
voed.opl.1		13,6	1,9	3,6	4,10
voed.opl.2		13,7	2,0	3,5	3,77
blanco	na 1 week	11,5	8,2	2,6	1,68
voed.opl.1		11,2	2,2	4,1	4,98
voed.opl.2		11,2	2,1	4,1	4,71
blanco	na 2 weken	12,6	9,0	2,7	1,73
voed.opl.1		12,4	2,6	4,0	5,82
voed.opl.2		12,9	2,2	3,7	5,22
blanco	na 4 weken	12,1	9,1	2,8	1,52
voed.opl.1		9,0	1,1	2,6	5,63
voed.opl.2		9,3	1,3	1,9	5,10
blanco	na 6 weken	10,0	9,2	2,6	1,66
voed.opl.1		5,2	0,8	1,6	5,15
voed.opl.2		6,7	0,8	1,7	4,87
blanco	na 8 weken	13,6	8,7	2,9	1,32
voed.opl.1		9,6	0,3	1,7	4,99
voed.opl.2		10,1	0,4	1,7	4,75
blanco	na 12 weken	11,6	9,2	2,4	1,45
voed.opl.1		6,8	0,7	1,0	5,01
voed.opl.2		7,5	0,6	1,0	4,55
blanco	na 16 weken	12,9	9,4	2,8	1,49
voed.opl.1		8,1	1,2	1,2	5,19
voed.opl.2		8,0	0,7	1,2	4,85

Uit deze resultaten blijkt :

- het Fe-gehalte bij langer bewaren iets afneemt
- het Mn-gehalte direkt sterk afneemt en dan langzaam terug loopt naar de nulwaarde
- het Zn-gehalte aanvankelijk iets toeneemt, maar na enige tijd toch langzaam afneemt
- het Cu-gehalte direkt sterk toeneemt, langzaam iets verder oploopt, om op een bepaalde waarde te stabiliseren

Na 16 weken is tevens van de suspensies de pH vastgesteld, deze was respectievelijk: 4,17 - 6,69 - 6,67 in de oplossingen. Om na te gaan of adsorptie aan het flugsand heeft plaats gevonden zijn twee zuur-behandelingen uitgevoerd. Eerst is aangezuurd met 1 M HNO₃ tot pH 4,00 waarna een half uur is geschud. Uit de suspensie is 10 ml genomen en na filtratie de spoorelementen bepaald, de pH bleek onveranderd na het schudden. Het restant van de suspensies is verder aangezuurd met 1M HNO₃ tot pH 2,00 waarna opnieuw een half uur is geschud. De pH van de blanco bleek onveranderd, maar de pH van de oplossingen met flugsand was gestegen tot 3,21. Na filtratie zijn in de oplossingen de spoorelementen bepaald.

Tabel 2. Invloed aanzuren op de gehalten spoorelementen, uitgedrukt in $\mu\text{mol/l}$, in de flugsand-suspensies.

monstercode	pH	Fe	Mn	Zn	Cu
blanco	4,00	11,4	8,7	2,8	1,70
voed.opl.1		7,2	2,2	0,9	4,72
voed.opl.2		8,1	2,5	0,9	4,56
blanco	2,00	12,1	8,7	3,1	1,66
voed.opl.1		22,8	341	17,6	1,84
voed.opl.2		22,6	340	17,0	1,79

Uit deze resultaten blijkt :

- matige pH verlaging (tot 4,00) heeft nauwelijks invloed op de gevonden gehalten spoorelementen
- sterke pH verlaging (tot 2,00) leidt tot:
 - enige verhoging van het Fe-gehalte, waarvoor hetzelfde geldt als Mn
 - zeer sterke verhoging van het Mn-gehalte, waarschijnlijk veroorzaakt door het voorkomen van mangaanoxiden in het flugsand, hetgeen gezien de herkomst van het materiaal niet verwonderlijk is
 - enige verhoging van het Zn-gehalte, er wordt echter méér teruggevonden dan door adsorptie vastgelegd had kunnen worden
 - daling van het Cu-gehalte tot de waarde van de onbehandelde oplossing

De resultaten van het uitgevoerd onderzoek wijzen niet direkt éénduidig op een oorzaak van de geconstateerde gebreksverschijnselen in het gewas. Het zink-gehalte neemt wel af na verloop van tijd, maar het is de vraag of dit ook het geval zou zijn bij regelmatig extra zink doseren. Hetzelfde geldt ook voor zowel ijzer als mangaan, waarbij van het laatst genoemde element een grote hoeveelheid latent aanwezig is in het flugsand zodat ondanks de zeer lage concentratie in de voedingsoplossing toch een voldoende hoeveelheid voor het gewas beschikbaar is, hetgeen ook naar voren is gekomen bij de gewasanalyses. Opmerkelijk echter is het geconstateerde gedrag van koper. In een eerder onderzoek is al gewezen op de mogelijkheid van het bestaan van een koper-complex dat wel aantoonbaar is met de AAS-techniek, maar niet opneembaar voor de plant, ondanks het passeren van een 0,45 μm filter. Nu is gebleken dat bij sterk aanzuren het koper-gehalte terug valt op het startniveau. De vraag rijst nu, waar is het gebleven of wat voor niet-zuur-oplosbaar complex is gevormd? Een direkt antwoord op deze vraag is niet te geven, desondanks is toch iets meer inzicht verkregen omtrent het koper-probleem, waarnaar de komende tijd zeker aandacht aan gegeven dient te worden.

Invloed flugsand op een recirculerende voedingsoplossing

In navolging van eerder uitgevoerd onderzoek aan flugsand (zie rapportage juni '92 en januari '93) is de invloed van het flugsand op een recirculerende voedingsoplossing nagegaan. Hiertoe is een opstelling gebouwd waarbij 1 liter voedingsoplossing over 0,5 liter flugsand werd gedruppeld. Per etmaal werden 6 druppelbeurten van 1 uur gegeven, waardoor de circulatie circa 1 liter per etmaal bedroeg. De voedingsoplossing was samengesteld uit 0,833 g nutriflora-t en 1,0 g kalksalpeter per liter, sporelementen werden niet extra toegevoegd. Er zijn twee soorten flugsand onderzocht, gebruikt en vers aangevoerd materiaal. Op zes tijdstippen zijn de pH en de sporelementen bepaald door een kleine hoeveelheid van de voedingsoplossing te bemonsteren, tevens is een gedeelte van de oorspronkelijke voedingsoplossing bewaard en bij elke bemonstering eveneens gemeten (blanco).

Tabel 1. Verloop van de pH en het gehalte sporelementen in $\mu\text{mol/l}$ in de tijd door invloed flugsand.

monster	tijdstip	pH	Fe	Mn	Zn	Cu
blanco	direct	4,82	11,4	8,9	2,6	1,26
blanco	na 24 uur	4,85	13,3	8,7	2,5	1,29
fl. vers		6,24	8,6	4,4	2,8	2,16
fl. oud		5,86	10,4	7,0	2,6	1,85
blanco	na 3 dagen	4,97	11,3	9,1	3,0	1,44
fl. vers		6,34	6,6	3,1	3,7	3,06
fl. oud		6,31	9,6	3,2	3,5	2,36
blanco	na 10 dagen	4,54	12,3	8,4	3,2	1,24
fl. vers		6,34	6,9	1,4	3,6	3,83
fl. oud		6,44	8,9	0,9	3,9	3,20
blanco	na 17 dagen	4,54	12,9	9,1	3,4	1,31
fl. vers		6,12	7,5	1,8	3,7	3,94
fl. oud		6,20	9,5	1,7	3,7	3,18
blanco	na 24 dagen	5,21	10,8	8,6	3,3	2,31
fl. vers		6,07	6,6	1,3	2,9	5,11
fl. oud		6,66	7,7	0,4	2,9	4,08

Uit bovenstaande gegevens blijkt een enigszins pH-verhogend effect van flugsand op de voedingsoplossing. Het verschil tussen gebruikt en nieuw flugsand is minimaal, waarbij de resultaten overeen komen met eerder gevonden waarden, die het gebruikte flugsand betroffen. Het geconstateerde mangaan en koper effect doet zich voor bij zowel nieuw als oud materiaal, zodat dit effect niet wordt veroorzaakt door voortdurende blootstelling van het materiaal aan voedingsoplossing zoals aanvankelijk het vermoeden was, maar duidelijk inherent is aan de samenstelling van het materiaal zelf. Een adequate oplossing om het effect te voorkomen is dan ook nu niet te geven. Verdere stappen in het onderzoek zijn noodzakelijk hoewel hier nauwelijks een richting valt aan te geven.

pH-EFFECT VAN FLUGSAND (II)

1. Duits flugsand

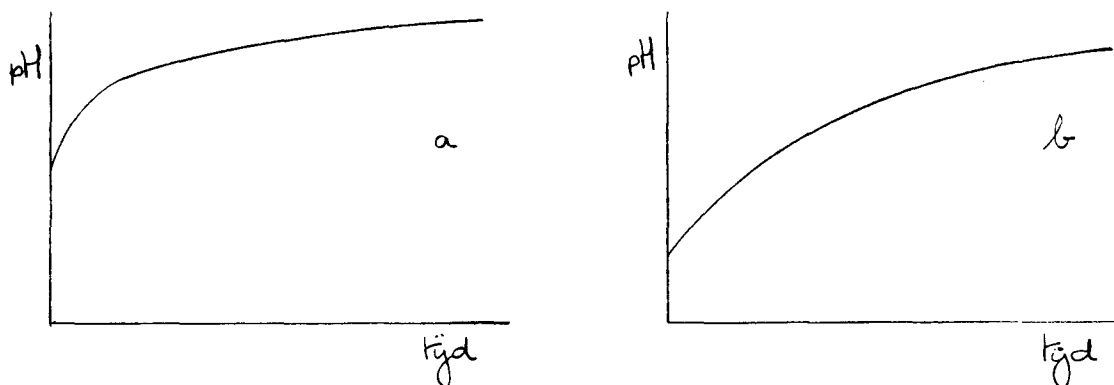
Onderzocht is de zuuropnamecapaciteit van Duits flugsand bij pH = 5,5. Aan een mengsel van 50 ml flugsand en 500 ml demi-water is steeds een hoeveelheid 0,1 M zoutzuur toegevoegd, zodat de pH ongeveer 5,5 werd. Het pH-verloop werd geregistreerd door middel van een penrecorder. Globaal werd 2 maal per dag de pH van de suspensie bijgesteld op 5,5, waarbij steeds werd bijgehouden hoeveel zuur er was toegevoegd. Dit eerste experiment duurde 9 dagen. De waarnemingen hiervan zijn weergegeven in tabel 1.

Tabel 1: Overzicht van de gegevens van het eerste experiment. Hierin is t1 de reële tijd, t2 de tijd in uren, pH 1 de pH voor toevoegen van het zuur en pH 2 de pH na toevoegen van het zuur. V is de toegevoegde hoeveelheid zuur in ml.

Datum	t1	t2	pH 1	pH 2	V
8-9-1993	9:12	0	Inzetten van de proef		
	10:05	0,9	7,42	5,42	0,37
	11:24	2,2	6,78	5,10	0,50
	12:19	3,1	6,23	4,98	0,42
	13:30	4,3	6,04	4,80	0,51
	16:23	7,2	6,07	4,92	0,47
9-9-1993	8:42	23,5	6,71	5,30	1,06
	12:38	26,2	6,06	4,98	0,81
10-9-1993	8:45	46,3	6,66	5,07	1,63
	16:24	54,0	5,97	5,41	0,77
13-9-1993	8:45	118,4	6,88	5,46	3,50
	16:46	126,4	5,65	5,46	0,33
14-9-1993	8:47	142,4	5,94	5,50	0,71
	16:57	150,6	5,76	5,48	0,41
15-9-1993	10:09	167,8	5,89	5,50	0,61
	16:37	174,3	5,69	5,47	0,56
17-9-1993	8:15	189,9	6,05	5,49	1,05
	15:55	197,6	5,66	--	--
Totaal toegevoegd volume:			13,71 ml		

De pH is in het begin wat lager afgesteld dan 5,5 omdat de pH direct na afstellen zeer snel oploopt (zie fig 1a). Later liep de pH in beginsel minder snel op en was afstellen op 5,5 wèl mogelijk (zie fig 1b). De totaal toegevoegde hoeveelheid zoutzuur bedraagt 1,37 mmol.

De pH was bij het beëindigen van het experiment niet gestabiliseerd. De suspensie was al na 2 dagen veranderd in een modder-achtige brij; het flugsand was door een combinatie van roeren en het toevoegen van zuur compleet uit elkaar gevallen.



Figuur 1: a: Meetsignaal van een zeer snel oplopende pH
b: Meetsignaal van een minder snel oplopende pH

2. IJslands flugsand

Hetzelfde experiment als onder 1 is uitgevoerd met een monster ijslands flugsand. Gedacht wordt dat deze soort geen kalk, en hierdoor geen bufferend vermogen bezit. Dit houdt in dat de pH-waarde op 5,5 bij te stellen en te handhaven moet zijn met weinig of geen toevoegingen van zoutzuur. De waarnemingen van dit experiment zijn weergegeven in tabel 2.

Tabel 2: Overzicht van de gegevens van het tweede experiment. Hierin is t1 de reële tijd, t2 de tijd in uren, pH 1 de pH voor toevoegen van het zuur en pH 2 de pH na toevoegen van het zuur. V is de toegevoegde hoeveelheid zuur in ml.

Datum	t1	t2	pH 1	pH 2	V
20-9-1993	8:57	0	Inzetten van de proef		
	11:31	2,6	6,52	4,63	0,30
	16:18	8,4	6,13	5,50	0,05
21-9-1993	8:49	24,9	6,58	5,50	0,26
	16:15	32,3	6,38	5,48	0,20
22-9-1993	8:44	48,8	6,43	5,52	0,23
	16:35	56,7	6,28	5,51	0,17
23-9-1993	9:04	73,2	6,34	5,50	0,20
	17:33	81,7	6,14	5,51	0,14
24-9-1993	8:48	97,0	6,21	5,46	0,21
	12:30	100,7	5,72	5,49	0,07
28-9-1993	8:47	193,2	6,64	5,45	0,50
	16:34	201,0	6,03	5,40	0,26
29-9-1993	8:49	217,3	6,00	5,49	0,18
	16:42	225,2	5,88	5,51	0,13
30-9-1993	8:18	240,8	5,99	5,48	0,21
	12:41	245,2	5,75	5,48	0,08
1-10-1993	9:59	266,5	5,93	5,49	0,14
	16:33	273,1	5,80	--	--
Totaal toegevoegd volume:					----- 3,33 ml

De totaal toegevoegde hoeveelheid zuur bedraagt 0,33 mmol. Dit is aanzienlijk minder dan de toegevoegde hoeveelheid zuur bij Duits flugsand (1,37 mmol). De pH van de suspensie is vrij goed op 5,5 te houden, doch was bij het beëindigen van het experiment niet gestabiliseerd. De suspensie begon na een week in een modder-achtige oplossing te veranderen. IJslands flugsand valt ook door een combinatie van roeren en het toevoegen van zuur uit elkaar, doch de snelheid waarmee dit gebeurt is kleiner dan bij Duits flugsand. Wellicht bevat ijslands flugsand toch een weinig kalk waardoor het bij toevoegen van zuur uit elkaar valt.

V.M.J. Korpel-Arkesteijn
October 1993

KOOLZURE KALKBEPALING IN FLUGSAND

Ten behoeve van het onderzoek naar de pH-capaciteit van Duits en IJslands flugsand is het koolzure kalkgehalte bepaald. Een grote hoeveelheid kalk in het Duitse flugsand zou de oorzaak kunnen zijn van het feit dat dit slecht op pH te brengen is [1,2]. IJslands flugsand was beter op pH te brengen. Het vermoeden dat hier weinig kalk in zit leek hiermee bevestigd [2].

Het koolzure kalkgehalte is bepaald volgens de methode van Scheibler, waarvoor de monsters van te voren bij 105 °C zijn gedroogd. De resultaten zijn als volgt:

Duits flugsand:

- gebruikt: 1,0 mg koolzure kalk/g
- ongebruikt: 0,6 mg koolzure kalk/g

IJslands flugsand: 0,2 mg koolzure kalk/g

De toegestane fout volgens NEN 5757 bedraagt 3 mg/g bij gehalten tussen 0,0 en 50,0 mg/g [3]. Het verschil in kalkgehalte tussen Duits en IJslands flugsand is dus verwaarloosbaar klein en in beide gevallen zeer laag.

Met deze bepaling is dus de oorzaak van de slechte pH-stabiliteit van Duits flugsand niet opgelost.

[1] pH-effect van flugsand
V.M.J. Korpel-Arkesteijn, juni 1993

[2] pH-effect van flugsand II
V.M.J. Korpel-Arkesteijn, oktober 1993

[3] Ontwerp NEN 5757
Bodem: Bepaling van het gehalte aan carbonaten in de grond.

V.M.J. Korpel-Arkesteijn
December 1993

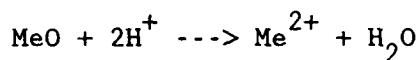
BEPALING VAN DIVERSE HOOFD EN SPOORELEMENTEN IN FLUGSAND

Omdat met de koolzure kalkbepaling de slechte pH-stabiliteit van Duits flugsand niet te verklaren is, zijn in Duits en IJslands flugsand de elementen Ca, Mg, Fe, Mn en Zn bepaald. Verbindingen van deze elementen (bijvoorbeeld oxides) lossen vaak op in zuur, doch niet in water. Voor de bepalingen zijn de monsters eerst gedroogd bij 105 °C, waarna het droge stofgehalte is bepaald. Berekend is eveneens de hoeveelheid toegevoegd zuur in mmol/kg gedroogd materiaal bij het tweede pH-experiment [1].

Tabel 1: Resultaten van elementanalyses van Duits en IJslands flugsand in mmol/kg. Het droge stofgehalte is weergegeven in % en het zuurverbruik in mmol H⁺/kg.

	Duits flugsand (nieuw)	IJslands flugsand
ds	98	58
Ca	13,0	1,5
Mg	16,1	1,5
Fe	72,4	7,33
Mn	20,6	0,20
Zn	0,95	0,037
	-----	-----
totaal	122,2	10,6
H ⁺ -verbruik	34	19

Uit tabel 1 blijkt dat Duits flugsand aanzienlijk meer van de bepaalde elementen bevat dan IJslands flugsand. Als uitgegaan wordt van slechts de aanwezigheid van tweewaardige oxideverbindingen, treedt de volgende reactie op, waarbij Me een van de bepaalde metaalionen symboliseert:



Uit de reactievergelijking blijkt een molverhouding van 1:2. Om de totale hoeveelheid bepaalde elementen om te zetten is bij Duits flugsand 244 mmol H⁺/kg gedroogd materiaal nodig. De toegevoegde hoeveelheid zuur (34 mmol/kg) was niet toereikend om een stabiele pH te bewerkstelligen, daar dit verbruikt werd door een grote hoeveelheid metaaloxides.

Om bij ijslands flugsand de totale hoeveelheid bepaalde elementen om te zetten is 21 mmol H^+ /kg gedroogd materiaal nodig. De toegevoegde hoeveelheid zuur (19 mmol/kg) heeft hier dus het zelfde effect gehad als de toegepaste extractie met 1 M zoutzuur. Omdat veel minder metaaloxides aanwezig zijn, viel het materiaal veel minder snel uiteen en was de pH beter te regelen.

[1] pH-effect van flugsand II
V.M.J. Korpel-Arkesteijn, october 1993

V.M.J. Korpel-Arkesteijn
December 1993