

07
Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
W
80

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS

Optimalisering Calciumbepaling in gewas

W.R. van de Woestijne
C.W. van Elderen

Naaldwijk, juli 1989

Intern verslag nr. 29

224 3249

A
2
W
80

INHOUDSOPGAVE

	blz.
1. Inleiding	2
2. Onderzoek en Resultaten	3
2.1 invloed van de opkookstap	3
2.2 resultaten van de opkookstap	3
2.3 controle van het aangepaste voorschrift	4
2.4 resultaten van de controle	4
3. Samenvatting en Conclusies	7
Literatuur	8
Bijlagen	

1. Inleiding.

De laatste tijd zijn er regelmatig problemen met gewasmonsters die een hoog gehalte aan calcium bevatten (hoger dan 900 mmol/kg). Er worden te lage calciumgehalten gemeten en de spreiding tussen de duplo's is te groot. Deze problemen zijn vooral goed te zien bij de calciumgehalten van het controlemonster S-8602, die vaak in de buurt liggen van 800-900 mmol/kg, terwijl er tijdens het uitwisselingsonderzoek een gemiddeld gehalte van 1209 mmol/kg in dit monster gemeten is.

Als mogelijke oorzaak, van het voorkomen van de te lage calciumgehalten, wordt de slechte oplosbaarheid van het tijdens de destructie gevormde calciumsulfaat gezien.

Het onderzoek zal zich dan ook toespitsen op de opkookstap na de schaumloffel-destructie en de invloed ervan op de calcium-gehalten. Dit zal gebeuren door verschillende methodes van opkoken te gebruiken. Er zal gezocht worden naar een eenvoudige aanpassing van de schaumloffel-destructie. Tevens zal er nog een extractie van het gewas met zoutzuur uitgevoerd worden, waarvan de resultaten vergeleken zullen worden met die van de verschillende methodes van opkoken na de schaumloffel-destructie.

2. Onderzoek

2.1 invloed van de opkookstap

De invloed van de opkookstap is nagegaan door verschillende methodes van opkoken te gebruiken.

Deze methodes zijn ;

- 1-opkoken met 40 ml demiwater, waarbij het opkoken is gestopt een half uur nadat de eerste oplossing in een buis begon te koken.
- 2-opkoken met 40 ml demiwater, waarbij het opkoken is gestopt een kwartier nadat de laatste oplossing in een buis begon te koken.
- 3-opkoken met 30 ml demiwater, alle oplossingen in de buizen tenminste 20 minuten laten koken.
- 4-opkoken met 30 ml 0.2 N zoutzuur, alle oplossingen in de buizen tenminste 20 minuten laten koken.

Als extra controles zijn de volgende bepalingen nog gedaan;

- 5-extractie van het gewas door 1 uur uitschudden met 1 N zoutzuur.
- 6-het uitschudden van de filters van methode 1, waarop zich het residu van de destructie bevindt, met 1 N zoutzuur.

Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van het controle-monster S-8602, omdat dit monster een hoog calciumgehalte bevat en dit gehalte ook bekend is, 1209 mmol/kg zoals bepaald is tijdens het uitwisselingsonderzoek.

2.2 resultaten van de opkookstap

Er zijn bij de methodes 1 tot en met 6 per keer steeds 10 monsters en 2 blanco's ingezet, gedestruëerd en gemeten. De calciumgehalten zijn daarna ook nog gecorrigeerd voor het vochtgehalte van de monsters. Daarna is er per methode van de resultaten het gemiddelde en de standaarddeviatie (SD) bepaald, deze zijn weergegeven in tabel 1 (voor uitgebreide resultaten zie bijlage 1).

tabel 1. Resultaten van de verschillende methodes. Weergegeven zijn; de methode, het aantal herhalingen (n), het gemiddelde gehalte (Xgem) en de standaarddeviatie (SD).

methode	n	Xgem mmol/kg	SD mmol/kg
1	10	1014	130
2	10	1196	32
3	10	1231	29
4	10	1259	31
5	8	1279	20
6	10	203	60
1+6	10	1217	81

Uit de resultaten blijkt dat bij het opkoken met 40 ml (methode 1 en 2), er grote verschillen kunnen optreden, als er niet op gelet wordt of alle oplossingen in de buizen 15-20 minuten gekookt hebben. Bij 40 ml duurt het lang voordat alle oplossingen in de buizen aan het koken zijn, dit komt enerzijds door temperatuurverschillen in het

destructieblok en anderzijds door het feit dat er bij 40 ml nog een waterkolom van 4 a 5 cm boven het destructieblok uitsteekt, deze kolom wordt indirect verhit en zal dus in temperatuur achter blijven bij het deel dat in het blok zit, wat de kans op kookvertraging en dus ook overkoken vergroot. De temperatuur dient dus heel langzaam verhoogt te worden. Het tijdsverschil tussen het moment dat de eerste oplossing in een buis gaat koken en het moment dat alle oplossingen koken, kan wel oplopen tot een half uur en langer. Als er dan niet gewacht wordt tot alle oplossingen in de buizen tenminste 15-20 minuten gekookt hebben, dan zal nog niet alle calciumsulfaat-neerslag in elke buis opgelost zijn (zie resultaten methode 1). Hetgeen dan duidelijk te zien is als de oplossingen uit de buizen gefiltreerd worden en daarna de filters uitgeschud worden met 1 N zoutzuur, waarin het ontbrekende deel calcium wordt teruggevonden. (zie resultaten methodes 6 en 1+6)

Bij het opkoken met 30 ml (methode 3) is er geen sprake van een waterkolom boven het destructieblok, er doen zich ook geen problemen zoals kookvertraging voor, zodat de temperatuur van het destructieblok sneller verhoogd kan worden. Hierdoor gaan alle oplossingen in de buizen sneller koken. Het opkoken is hierbij dan ook in ongeveer 25 minuten voltooid en de resultaten zijn volgens de verwachting.

Bij het opkoken met 30 ml 0.2 N zoutzuur (methode 4) en bij het uitschudden van het gewas met 1 N zoutzuur (methode 5) zijn de gevonden calciumgehalten iets hoger dan bij het opkoken met 30 ml demiwater (methode 3), dit is waarschijnlijk terug te voeren op het feit dat bij methode 3 toch niet alle calciumsulfaat in oplossing gaat, terwijl dat bij de behandelingen met zoutzuur (methode 4 en 5) wel het geval is.

De methode met het opkoken met 30 ml demiwater (methode 3) is de meest eenvoudige oplossing met goede resultaten. Deze methode zal dan ook door middel van extra onderzoek getest worden.

2.3 Onderzoek ter controle van het aangepaste voorschrift.

Als extra controle op de aanpassingen (met 30 ml demiwater 20 minuten opkoken in plaats van het oude voorschrift, met 40 ml demiwater 10 minuten opkoken) van het voorschrift van de schaumloffel-destructie, is het aangepaste voorschrift toegepast op 11 geselecteerde gewasmonsters met uiteenlopende calciumgehalten. Deze monsters zijn in duplo ingezet, gedestruëerd en gemeten.

De volgende monsters zijn hiervoor uitgezocht;

- 1-jong blad tomaat-2
- 2-jong blad tomaat-4
- 3-middeljong blad tomaat-2
- 4-middeljong blad tomaat-4
- 5-oud blad tomaat-2
- 6-oud blad tomaat-4
- 7-komkommerblad
- 8-paksoi
- 9-sla volle grond
- 10-spinazie
- 11-S-8602

2.4 Resultaten van de controle.

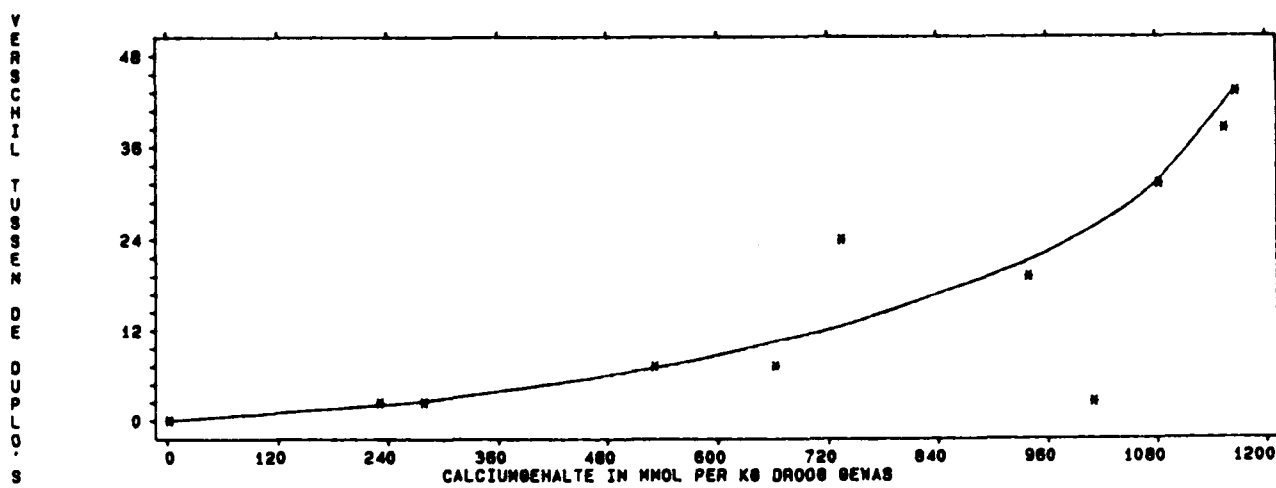
De resultaten van de bepaling, die in duplo is uitgevoerd, volgens

het aangepaste voorschrift van de 11 uitgezochte monsters, zijn weergegeven in tabel 2.

tabel 2. Resultaten van de controle op het aangepaste voorschrift, met 11 verschillende monsters in duplo uitgevoerd. Weergegeven zijn; het monsternummer, het calciumgehalte in duplo, het gemiddelde (Xgem), de afwijking van de gemeten gehalten van het gemiddelde, en de procentuele afwijking van de gemeten gehalten van het gemiddelde.

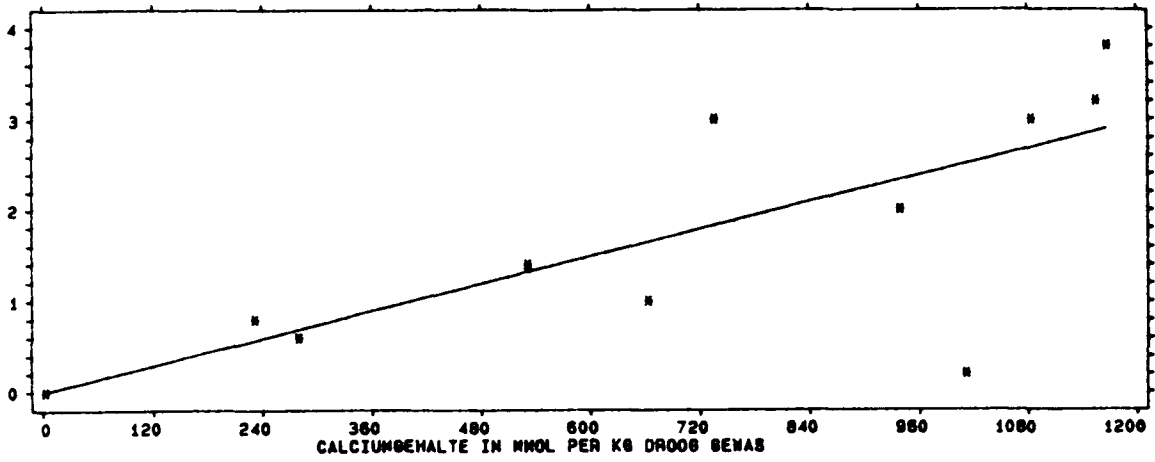
monster	gehalte in mmol/kg		Xgem in mmol/kg	afw.v.h.gem. in mmol/kg	%afw.v.h.gem. in %
	1	2			
1	671	656	664	7.5	1.1
2	711	757	734	23.0	3.1
3	953	916	935	18.5	2.0
4	1044	1109	1077	32.0	3.0
5	1009	1012	1011	1.5	0.2
6	1122	1210	1166	44.0	3.8
7	222	222	222	0.0	0.0
8	524	540	532	8.0	1.5
9	271	275	273	2.0	0.7
10	220	224	222	2.0	0.9
11	1191	1116	1154	38.0	3.3

De aangepaste methode van ontsluiten geeft goede resultaten met kleine verschillen in de duplo's. Wat wel opvalt is dat de afwijking van het gemiddelde (zowel absoluut als procentueel) groter wordt naarmate het gehalte hoger is. Dit is waarschijnlijk terug te voeren op de mate van oplossen van het calciumsulfaat-neerslag, wat moeilijker gaat naarmate het calciumgehalte hoger is. De kans dat de verschillen tussen de duplo's groter zijn, neemt dus toe naar mate het gehalte hoger is. Dit is goed te zien als het calciumgehalte uitgezet wordt tegen de afwijking. (zie figuur 1a en b, blz. 5 en 6)



Figuur 1a. de absolute afwijking van het gemiddelde van de duplo's uitgezet tegen het calciumgehalte van de monsters.

W
V
E
R
S
C
H
I
J
T
U
U
S
S
E
N
D
U
P
P
O
S



Figuur 1b. de procentuele afwijking van het gemiddelde van de duplo's uitgezet tegen het calciumgehalte van de monsters.

3. Samenvatting en conclusies

Er zijn de laatste tijd regelmatig problemen met de calciumbepaling in gewas-monsters, er worden in monsters met hoge calciumgehalten te grote verschillen in de duplo's gemeten en de gemeten gehalten zijn vaak te laag, in het controle-monster S-8602 worden dan gehalten van 800-900 mmol/kg gemeten, terwijl uit het uitwisselings-onderzoek is gebleken dat het calciumgehalte 1209 mmol/kg is. Als mogelijke oorzaak wordt gezien het maar gedeeltelijk oplossen van het tijdens de destructie gevormde calciumsulfaat-neerslag. Het onderzoek is dan ook toegespitst op de opkookstap na de schaumloffel-destructie, waarbij gekeken wordt naar verschillende methodes van opkoken. Gezocht is naar een zo eenvoudig mogelijke aanpassing van het bestaande voorschrift.

Uit de resultaten van de verschillende opkook-methodes blijkt dat 15-20 minuten opkoken met 30 ml demiwater in plaats van 10 minuten opkoken met 40 ml demiwater al voldoende is om goede en betrouwbare resultaten te verkrijgen. Opkoken met zoutzuur levert ook goede resultaten, maar hiervoor is weer een aanpassing van alle voorschriften voor nodig.

Het schaumloffel-destructie voorschrift is dan ook aangepast van 10 minuten opkoken met 40 ml demiwater, naar 20 minuten opkoken met 30 ml demiwater. Deze wijziging zorgt ervoor dat de oplossingen in de buizen sneller en gelijktijdig gaan koken. Hierbij kan de opkookstap in een half uur voltooid zijn, terwijl dat bij de oude methode op kan lopen tot meer dan 1 uur. Ter controle is het gewijzigde voorschrift toegepast op 11 geselecteerde monsters met uiteenlopende calciumgehalten. De resultaten hiervan waren goed, de gemeten gehalten van de 11 monsters liepen uiteen van 220 tot 1191 mmol/kg. De duplo waarden lagen goed bijelkaar, alleen valt het op dat de duplo's niet alleen absoluut maar ook procentueel verder uitelkaar liggen naarmate het gehalte hoger is.

Het gewijzigde schaumloffel-destructie voorschrift voldoet goed. Er dient wel extra aandacht geschonken te worden aan de opkookstap na de schaumloffel-destructie, omdat deze stap een grote invloed heeft op de gemeten gehalten.

Literatuur.

- Dijk, P.A. van
Voorschriftenbundel 'Analysemethoden voor gewas'
Proefstation voor Tuinbouw onder Glas, 1979

Bijlage.

overzicht calciumgehaltenes van controlemonster S-8602 gemeten na verschillende opkook- en extractiemethodes zoals die vermeld zijn in het verslag. De gehaltenes zijn weergegeven in mmol/kg droog gewas.

Monster	Methodes						
	1	2	3	4	5	6	1+6
1	1100	1213	1246	1237	1287	141	1241
2	1155	1175	1214	1237	1260	114	1269
3	1136	1250	1223	1210	1323	134	1270
4	985	1202	1195	1319	1278	216	1201
5	1013	1174	1201	1237	1269	252	1265
6	1060	1208	1199	1258	1260	196	1256
7	1047	1129	1231	1285	1278	217	1264
8	880	1200	1268	1285	1278	232	1112
9	720	1201	1278	1258	-	312	1032
10	1047	1208	1246	1264	-	211	1258
Xgem	1014	1196	1231	1259	1279	203	1217
SD	130	32	29	31	20	60	81
hoogste	1155	1250	1278	1319	1323	252	1270
laagste	720	1129	1195	1210	1260	114	1032