



Complexvorming van spoorelementen in substraten en hydroponics

Een samenvatting van resultaten uit onderzoek en literatuur

Cees Sonneveld en Wim Voogt

Rapport WPR-811



WAGENINGEN
UNIVERSITY & RESEARCH

Referaat

Chelaten worden toegepast in de land- en tuinbouw om (micro-)elementen te complexeren en zo beter beschikbaar te maken voor de plant. Dit rapport geeft een overzicht van gegevens uit de literatuur over de werking en factoren die de complexatie beïnvloeden. Ook worden de belangrijkste effecten op beschikbaarheid en opname bij toepassing, zowel in de bodem als bij substraten behandeld. Zowel natuurlijke chelaten als synthetische chelaten worden in dit rapport meegenomen.

Abstract

Chelates are applied in horticulture to complex (micro-)nutrients in order to improve the availability for the uptake by plant roots. In this report an overview is given of relevant literature about their functions and of the factors that affect the action of complexing agents. The effects on the availability and uptake by application in soils and growing media are being treated. Both natural- and synthetic chelating compounds are given attention in this report.

Rapportgegevens

Rapport WPR-811

Projectnummer: 3742 046401

DOI nummer: 10.18174/472921

Thema: Water en emissie

Disclaimer

© 2019 Wageningen, Stichting Wageningen Research, Wageningen Plant Research, Business unit Glastuinbouw, Postbus 20, 2665 MV Bleiswijk T 0317 48 56 06, www.wur.nl/plant-research.

Kamer van Koophandel nr.: 09098104

BTW nr.: NL 8113.83.696.B07

Stichting Wageningen Research. Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Stichting Wageningen Research.

Stichting Wageningen Research aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Adresgegevens

Wageningen University & Research, BU Glastuinbouw

Postbus 20, 2665 ZG Bleiswijk

Violierenweg 1, 2665 MV Bleiswijk

T +31 (0)317 48 56 06

Inhoud

	Samenvatting	5
1	Inleiding	7
2	Definities	9
3	Chemische begrippen	11
4	Complexvorming met synthetische verbindingen	17
	4.1 Chelaten	17
	4.2 Polyfosfaten	23
5	Complexvorming met natuurlijke verbindingen	27
	5.1 Humus- en fulvozuren	27
	5.2 Organische zuren	29
	5.3 Complexen in weinig materiaal	30
	5.4 Stabiliteitsconstanten	33
6	Complexvorming en tijd	39
7	Complexvorming en beschikbaarheid van elementen	41
	7.1 Beschikbaarheid van Fe	41
	7.2 Beschikbaarheid andere spoorelementen	45
	7.3 Effect van verschillende chelaten	48
8	Contradictie oplosbaarheid en opname	55
9	Opname van chelaatcomplexen en natuurlijke organische verbindingen	57
10	Afbraak van chelaat complexen	61
11	Effecten van chelaten	65
	11.1 Effect op opname	65
	11.2 Effect op schimmels	69
12	Effecten van natuurlijke organische verbindingen	71
13	Mobiliteit en opname van zware metalen	79
14	Invloed op de mens	83
15	Conclusie	85
16	Literatuur	87
	Bijlage 1 Interpretatie Effecten natuurlijke complexvormers	93
	Bijlage 2 Complexatie en interpretatie van analyseresultaten	97

Samenvatting

Bij de opname van enkele spoorelementen, met name van Fe spelen organische complexen een belangrijke rol. In de land- en vooral tuinbouw worden chelaten vooral gebruikt om de Fe-voorziening van gewassen zeker te stellen. Dit is vooral bij substraatteelt en bij kalkhoudende gronden cruciaal. Naast de synthetische chelaten zijn er in de natuur – en in bodems – ook natuurlijke complexvormende organische verbindingen. Complexvormers zoals chelaten hebben naast een hoge affiniteit voor een specifiek ion ook neven effecten, die niet altijd gunstig zijn. Zo kunnen bepaalde complexen, naast het beoogde hoofdbestanddeel ook andere elementen mobiliseren. In deze studie zijn resultaten over complexvorming, uit literatuur en van oriënterend onderzoek op het eigen instituut, bijeengebracht en bediscussieerd. In de grond en in organische substraten komen natuurlijke organische complexen voor die vergelijkbare eigenschappen hebben met chelaten. Naast organische verbindingen zijn ook minerale verbindingen in de grond aanwezig die complexen met metalen kunnen vormen, zoals fosfaten en sulfaten. Een groot aantal factoren heeft invloed op het vormen van complexen, zoals de aard van het metaal en van het complex, de pH, eventueel andere aanwezige ionen en de tijdsduur dat het metaal en het complex in contact zijn. Bij de kunstmatig geproduceerde complexvormers zijn de effecten vaak beter bekend dan bij de natuurlijk gevormde verbindingen. Oorzaak daarvan is vooral de diversiteit van de natuurlijk gevormde verbindingen. Daarin worden twee duidelijke groepen onderscheiden, humus zuren en fulvo zuren, die duidelijk naar groep verschillen in eigenschappen, zoals mol gewicht en het vermogen tot complex vorming. Naast reeds genoemde verbindingen die complexen kunnen vormen met metalen bestaan er nog een aantal andere verbindingen die deze eigenschap hebben. Hierbij kan gedacht worden aan zogenoemde waterontharders. Experimenteel is bijvoorbeeld gewerkt aan polyfosfaten en silicium. Het voordeel van dergelijke verbindingen zou zijn dat ze naast het complexvormend vermogen bovendien als plantenvoedingsstof aangemerkt kunnen worden. Tot op heden is de meeste ervaring opgedaan met de artificiële chelaten. De natuurlijk gevormde organische stoffen hebben als nadeel dat ze onder bepaalde omstandigheden gemakkelijk uitvlokken en dan aanleiding kunnen geven tot verstoppingen in de gietsystemen die bij teelten in substraat gewoonlijk worden gebruikt.

Tot op heden lijkt het alleen voor het element Fe nodig dit toe te dienen in complex gebonden vorm teneinde te voorkomen dat dit in de voedingsoplossing neerslaat als Fe-hydroxide of Fe-oxide. In de gebruikelijk toegediende hoeveelheden vindt omwisseling plaats van Fe door andere metaal indien het een chelaat betreft met EDTA, DTPA of EDDHA. Door deze omwisseling kunnen metalen die zich dan aan het complex hechten minder goed beschikbaar worden voor opname door de plant. Juist op deze omwisseling en de effecten daarvan op de opname door de plant is nog weinig grip en ontbreekt de nodige onderbouwing. De effecten zijn soms groot en kunnen zich bij alle metaal-spoorelementen voordoen. De meest voor de hand liggende effecten zijn omwisseling tussen Fe-Zn, Zn-Cu, Fe-Cu en Fe-Ni.

Aan de toxiciteit van chelaten en organische complexen voor planten is in de glastuinbouw nog weinig aandacht geschonken. Resultaten van proeven met chelaten toonden aan dat de dosering van chelaten dicht bij de toxische grens kan komen. Voor de natuurlijke organische complexvormers is maar beperkte bruikbare informatie bekend. Het lijkt er op dat naast een aanvankelijke groeistimulatie van deze stoffen bij lage concentraties bij toenemende concentraties in het wortelmilieu al snel groeiremming op gaat treden. Bij veel proeven met natuurlijke organische verbindingen wordt bij aanvang vaak de secundaire wortelvorming gestimuleerd. Maar meestal wordt niet duidelijk of dit tot blijvende groeiverbetering leidt. In veel van deze proeven hebben de gewassen een korte groeiduur. Bij langer lopende proeven worden nogal eens zeer discutabele conclusies getrokken over de mineralen opname. Meestal ontstaat daaruit een oorzaak/gevolg discussie. De opname van meer mineralen bij groeiverbetering door toediening van organische complexen is meestal een gevolg en geen oorzaak van die betere groei.

Resultaten van onderzoek geven aanleiding te veronderstellen dat voor spoorelementen niet de totaal oplosbare concentratie in de bodemoplossing bepalend is voor de opname van deze elementen, maar de concentratie aan vrije ionen. Ook de resultaten van oriënterend onderzoek bij teelten in kasgrond wijst in deze richting. Dit zou betekenen dat bij de bepaling van spoorelementen onderscheid moet worden gemaakt tussen totaal concentratie van elk van de diverse spoorelementen en de concentratie daarvan aan vrije ionen. Anders gezegd: alles wat van een spoorelement in de bodemoplossing oplosbaar is, is nog niet in gelijke mate beschikbaar voor de plant.

Dit geeft aanleiding tot een aantal belangrijke vraagpunten bij gebruik van routine monster-onderzoek van zowel substraten, hydroponics en als van kasgronden in de glastuinbouw: i) er zal bekeken moeten worden in hoeverre teeltomstandigheden een rol spelen bij de opname van spoorelementen als gebruik wordt gemaakt van chelaten, ii) vanwege de effecten van het vormen van complexen met metaal spoorelementen is het voor de interpretatie van analysecijfers nodig aanpassingen op het gebruik van chelaten te maken ofwel de bepalingmethode aan te passen, iii) naast een totaal concentratie zal ook de concentratie aan vrije ionen moet worden bepaald. Planten kunnen complexvormende stoffen opnemen. Het ligt voor de hand dat deze in de plant met spoorelementen complexen kunnen vormen. Dit kan tot gevolg hebben dat bepaalde spoorelementen niet of minder actief in het metabolisme van de plant zullen zijn. Aanpassing van de analysemethoden voor gewas of de interpretatie van gewasanalysecijfers zouden dan noodzakelijk kunnen zijn. Dit zou dan mogelijk tot een nauwkeuriger interpretatie van gewasanalysecijfers kunnen leiden. De huidige normen daarvoor zijn onderhevig aan grote variatie, vaak afhankelijk van een aantal factoren zoals rassenkeus, groeiduur van het gewas en diverse teeltomstandigheden.

1 Inleiding

In de land- en tuinbouw worden bij de toediening van spoorelementen reeds lang meststoffen gebruikt die gebaseerd zijn op chelaten. Dit zijn synthetisch gevormde organische stoffen die door complexvorming een duidelijke invloed hebben op opname van metaal spoorelementen bij gewassen. De aanwending is vooral gericht op het element Fe, omdat juist de beschikbaarheid van dit element onder bepaalde omstandigheden te kort schiet. In de tuinbouw worden deze meststoffen bijvoorbeeld aangewend bij teelten in op gronden met een hoge pH bij gewassen die gevoelig zijn voor Fe-gebrek. Daarnaast vindt bij de glastuinbouw een brede toepassing van chelaten plaats bij teelten in substraat en in hydroponics, waarvoor ze min of meer een onmisbaar ingrediënt zijn geworden.

Ervaringen in de praktijk leerden dat door toediening van Fe-chelaat bij de bemesting van substraten ook de opname van andere (metaal)spoorelementen door het gewas werd beïnvloed. Oriënterend onderzoek daarnaar in proeven bevestigde het optreden van deze neveneffecten, waarbij bleek dat zowel een stimulering als een remming van andere spoorelementen dan Fe kan optreden. Nu waren dergelijke effecten al wel bekend uit vroeger onderzoek, maar een sluitende verklaring bij de diversiteit van deze effecten is in veel gevallen toch niet voorhanden, omdat daarnaar geen afgerond onderzoek is gedaan onder praktijkomstandigheden. Toch bestaat daaraan voor kasteelten wel behoefte, om ook deze neveneffecten als een onderdeel van de sturing van de plantenvoeding te kunnen gebruiken. Een aantal jaren geleden is een aanvang gemaakt van zulk onderzoek, waarbij gestart is met een verkenning van effecten die onder praktijkomstandigheden optreden.

Naast de synthetische complexvormers komen andere verbindingen voor in grond en substraten die een vergelijkbare functie vervullen bij de opname van spoorelementen als die van chelaten. Vaak zijn dit organische complexen zoals humusachtige stoffen, maar ook van anorganische verbindingen zijn vergelijkbare effecten bekend, waaronder die van polyfosfaten, silicaten, carbonaten en hydroxiden. In de studie wordt in eerste instantie gekeken naar effecten in substraat- en hydroponic-systemen. Maar daar waar dat nodig of nuttig is voor het verkrijgen of vergelijken van informatie wordt ook de teelt in grond er bij betrokken.

De studie wordt afgesloten met een aanbeveling van onderzoek naar effecten die perspectief bieden voor de glastuinbouw. Hierbij wordt nagegaan wat de effecten zijn van het gebruik van complexvormers van spoorelementen op de gehalten daarvan in de bodem-, substraat-, of hydroponic-oplossing en op de opname door de gewassen. Ondanks het feit dat aan complex gebonden spoorelementen met de bestaande bepalingsmethoden wél als "beschikbaar" (oplosbaar) worden bepaald, hebben ze blijkbaar niet dezelfde "beschikbaarheid" als de ion-vorm van deze elementen. Dit kan substantiële problemen veroorzaken bij het interpreteren van analyse resultaten van grond/substraat/hydroponics, waardoor een voldoende of zelfs hogere concentratie in het wortelmilieu gepaard kan gaan met een onvoldoende opname door het gewas. Het doel van deze studie is meer zicht te krijgen op deze problematiek. Daarin past ongetwijfeld een discussie over termen als oplosbaar en beschikbaar, in hoeverre deze begrippen gerelateerd zijn en wat de relatie eventueel is.

2 Definities

Referenties

Dit rapport berust grotendeels op literatuurstudie en bevat daarom een groot aantal referenties die aan het eind van dit verslag zijn vermeld. In enkele gevallen is gebruik gemaakt van eerdere samenvattende studies. Wanneer dergelijke gegevens zijn gebruikt, is niet altijd de in deze studies aangehaalde literatuur opnieuw nagezien om na te gaan of de aanhalingen juist waren. Dit is met name het geval voor de volgende gegevens: Marschner, (1995), Mengel and Kirkby, (1987), Stevenson, (1991)

De volledige literatuurvermelding van deze publicaties is in de lijst van referenties opgenomen. In de betreffende studies kan natuurlijk wel de origineel gebruikte literatuur worden teruggevonden.

Teeltsystemen

In het algemeen wordt onderscheid gemaakt tussen telen in substraten en in hydroponics. Niemand weet echter de grens tussen beide systemen. Vaak wordt dit in gedachten gelegd bij systemen in organische (voornamelijk venige) materialen en in andere (meer inerte) materialen. Dat deze indeling geen duidelijke onderscheiding meer vormt in de huidige situatie behoeft geen betoog. In dit verslag zal steeds zoveel mogelijk de systemen met name worden genoemd en daar waar bruikbaar zullen we enkele verzamelingen gebruiken, die we als volgt definiëren:

- Hydroponics als naam voor systemen zonder enig substraat, dus telen in voedingsoplossingen, airoponics, enz. In verband met het onderwerp is het belangrijk in deze systemen onderscheid te maken tussen systemen met betrekking tot de vorming van een rhizosfeer rond de wortels. Voorbeelden daarvan zijn de volgende situaties.
 - Systemen waarbij verwacht kan worden dat rond de wortel een rhizosfeer kan worden opgebouwd omdat de waterbeweging direct rond de wortels beperkt is of gaande het teeltseizoen beperkt kan worden, zoals dat het geval is bij NFT systemen waarin zich op de bodem van de goot waarin geteeld wordt al spoedig een vrij compacte laag wortels vormt zodat het circulerende water min of meer over de laag van wortels heen wordt doorgevoerd en de voedingsoplossing in de laag wortels zelf geleidelijk steeds minder wordt ververscht
 - Systemen waarin wel een duidelijke intensieve verversing in stand blijft komt voor bij teelten in bakken met een dikke laag voedingsoplossing die vanaf de bodem intensief wordt belucht door er lucht door te voeren.
 - Naast deze twee voorbeelden van uitersten zijn een groot aantal systemen te bedenken die een tussenpositie innemen en waarbij de vorming van een rhizosfeer discutabel is.
- Organische substraten als het substraat betreft van een natuurlijke organische herkomst, dus veen, cocos, compost, enz.
- Inerte substraten als het substraat is samengesteld van materiaal dat min of meer inert is en geen duidelijke effecten heeft op de samenstelling van de voedingsoplossing die wordt gebruikt. Hieronder vallen dus materialen als steenwol, kunstmatig bereide schuimmaterialen, kleikorrels, perliet, enz. ¹

Chemische uitdrukkingwijze.

Alle gehalten in gewas, oplossingen en groeimedia zullen worden uitgedrukt in mol als eenheid. Ook gegevens uit literatuur zullen indien mogelijk worden omgerekend naar deze eenheid.

Volume en gewicht

Als eenheden voor volume en gewicht worden metrieke eenheden gebruikt. Soms is dan zonder nadere toevoeging de betekenis duidelijk. In andere gevallen zal dit niet altijd het geval zijn. Voor gewicht kan bijvoorbeeld het vochtgehalte van het materiaal van grote invloed zijn en voor volume de manier van het vullen van het volume. Zo mogelijk zal ter plaatse worden aangegeven welke consequenties één en ander heeft voor de interpretatie van de gegevens.

¹ Hoewel een materiaal als kleikorrels op zich aanzienlijke hoeveelheden mineralen kunnen bevatten, worden ze toch bij deze groep ingedeeld, omdat wanneer ze eenmaal in gebruik zijn de toegevoegde voedingsoplossing weinig beïnvloeden.

3 Chemische begrippen

Ter inleiding op de inhoud van dit rapport worden enkele scheikundige begrippen toegelicht die een rol spelen bij het begrip complexvorming.

Electro negatieve elementen

De atomen van deze elementen nemen gemakkelijk elektronen op in hun elektronen schillen en krijgen dan een negatieve lading. Op deze wijze worden negatief geladen ionen van deze elementen gevormd ook negatief geladen atoomgroepen kunnen zich als negatief geladen ion gedragen.

Electro positieve elementen

De atomen van deze elementen staan gemakkelijk elektronen af en krijgen dan een positieve lading. Op deze wijze worden positief geladen ionen van deze elementen gevormd ook positief geladen atoomgroepen kunnen zich als positief geladen ion gedragen.

Electro-valente bindingen

Elektrisch geladen atomen of atoomgroepen kunnen *elektro-valente bindingen* aangaan. Ook wel hetero-polaire- of ion-bindingen genoemd. Dergelijke verbindingen komen veel voor in de anorganische scheikunde.

Co-valente bindingen

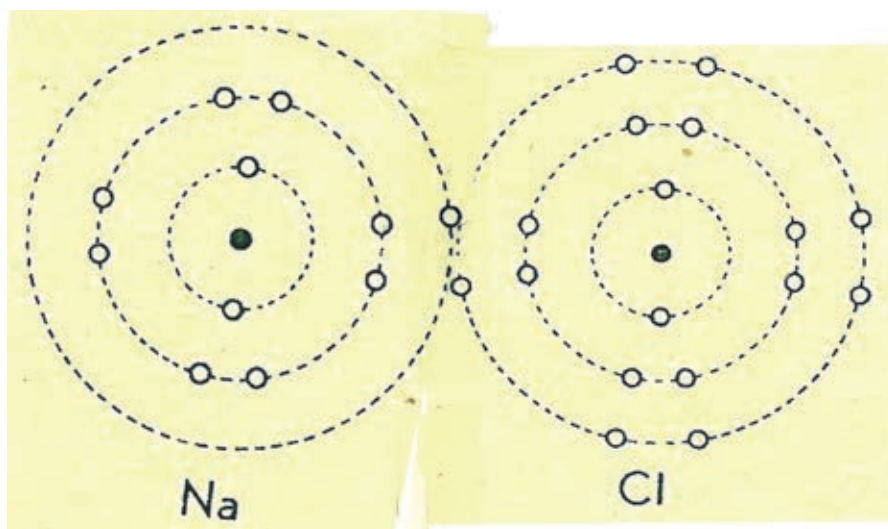
Naast elektro-valente kennen we co-valente bindingen ook wel atoom- of homo-polairebindingen genoemd. Deze spelen in de organische scheikunde een grote rol.

Gecoördineerde bindingen

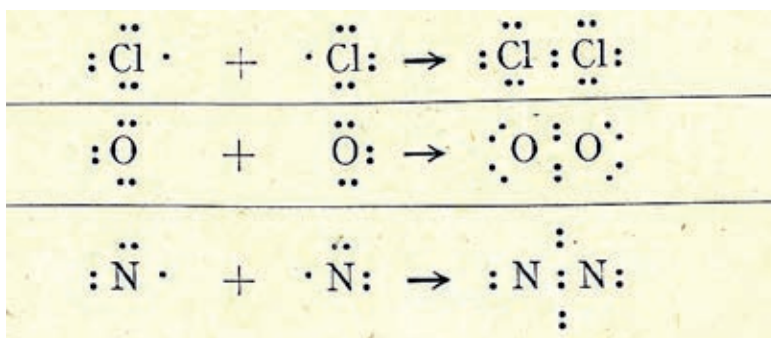
Bij *gecoördineerde bindingen* spelen zowel elektro-valente als co-valente bindingen een rol.

Elektro-valente bindingen zijn als regel veel steviger dan co-valente bindingen. Gecoördineerde bindingen nemen een tussenpositie in. Als bij bindingen ringen van atomen ontstaan, wat bij complexvorming vaak het geval is, vergroot dit de stabiliteit van de verbinding.

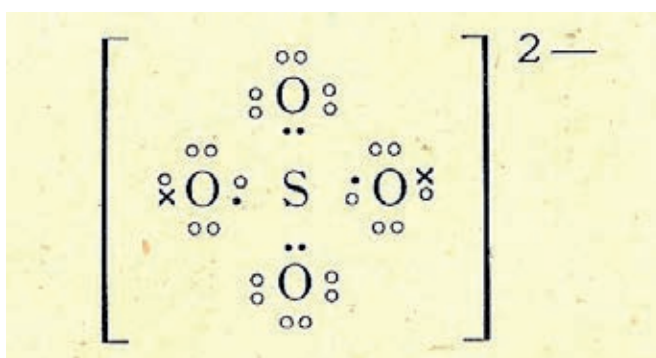
In de Figuren 3.1, 3.2 en 3.3 zijn enkele voorbeelden van verschillende typen verbindingen in beeld gebracht.



Figuur 3.1 Voorbeeld van een elektro-valente binding van het Na en het Cl ion. Het ene elektron in de buitenbaan van het Na atoom wordt als het ware opgenomen in de buitenbaan van het Cl ion. Op deze wijze krijgen beide atomen een soort edelgas configuratie (8 elektronen in de buiten schil).



Figuur 3.2 Voorbeelden van co-valente bindingen van gassen. Twee Cl atomen "lenen" als het ware één elektron van elkaar en krijgen op die wijze een edelgas configuratie, maar zijn dan wel tot elkaar veroordeeld. Daarom wordt voor het aanduiden van Cl gas in de scheikunde nooit Cl geschreven, maar altijd Cl_2 . Hetzelfde geldt voor O en N, maar daar worden respectievelijk twee en drie elektronen gedeeld.



Figuur 3.3 Voorbeeld van een gecoördineerde binding in het SO_4 ion. Twee O-atomen zijn co-valent gebonden en twee gecoördineerd. De plaatsen waar bijvoorbeeld de elektronen van de H atomen zich kunnen hechten om H_2SO_4 te vormen zijn aangegeven met een x.

Elektrostatistische aantrekkingskracht

De elektrostatistische aantrekkingskracht tussen tegengesteld geladen ionen is als volgt gedefinieerd:

$$K = \frac{1}{D} \frac{e_1 e_2}{r^2}$$

Waarin:

- K = elektrostatistische aantrekkingskracht
- D = diëlektriciteits constante van het oplosmedium
- e_1 en e_2 = elektrische ladingen van de ionen
- r = de afstand tussen de middelpunten van de ionen

Het medium waarin de ionen zijn opgelost speelt een grote rol. Voor water is D bijvoorbeeld 80 en voor petroleum slechts 2. Vandaar dat in water de ionen sterk gescheiden zijn, omdat het K sterk verlaagd.

Ionisatiegraad, formatie- en stabiliteitsconstanten

De ionisatiegraad of dissociatie constante K_d van een oplossing is als volgt gedefinieerd:

$$K_d = \frac{(\text{Me}^+) (\text{A}^-)}{(\text{MeA})}$$

Waarin:

K_d = de dissociatie constante

Me^+ = de concentratie van het metaal ion

A^- = de concentratie van het anion

MeA = de concentratie van de niet gedissocieerde verbinding

Veelal wordt voor lage oplosbaarheden gewerkt met de formatie- of stabiliteits constante, (K_f) de omgekeerde van K_d waarbij deze voor kleine waarden wordt uitgedrukt als de log van deze waarde. Dan volgt dus:

$$K_f = \frac{(MeA)}{(Me^+)(A^-)}$$

$$\log K_f = \log \frac{1}{K_d} = \log \frac{(MeA)}{(Me^+)(A^-)}$$

Verder wordt in de terminologie rond evenwichtsconstanten vaak gewerkt met de grootte p , die gedefinieerd is als volgt:

$$p = -\log K_f$$

Ionensterkte

Bij de complexvorming spelen verschillende factoren een rol. De meest bekende zijn de aard van het chelaatcomplex en de pH. Daarnaast speelt echter de ionensterkte van de oplossing ook een belangrijke rol. Deze is gedefinieerd als volgt:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

Waarin:

I = de ionensterkte. De ionensterkte wordt ook wel gedefinieerd als μ

c_i = de concentratie van een willekeurig ion in mol l^{-1}

z_i = de lading van dat ion

De berekening wordt dus over alle ionen gesommeerd.

Bij grote verschillen in ionensterkte wordt de stabiliteitsconstante belangrijk beïnvloed. Toename van I van 0 tot 1 doet bijvoorbeeld voor Ca-EDTA de K_f waarde afnemen van 1.6×10^{11} tot 6.8×10^8 . Voor voedingsoplossingen met EC waarden tussen 1 en 4 dS m^{-1} ligt de waarde van I ongeveer tussen 0.015 en 0.065 kmol m^{-3} .

Voor hoger geconcentreerde oplossingen kan het berekenen van de ionensterkte moeilijkheden geven, omdat een deel van de ionen, vooral tweewaardige ionen complexen gaan vormen, zoals SO_4 , Ca en Mg dat kunnen doen. Deze kunnen dan niet in de berekening van de ionensterkte worden meegenomen. De ionensterkte kan echter ook nauwkeurig uit de EC worden geschat. Van den Ende, (1991) gaf hiervoor de volgende relatie op basis van de analyses van de bodemoplossingen van 75 kasmonsters.

$$I = 0.0163EC - 0.002 \quad r = 0.996$$

Waarin:

I = de ionensterkte in kmol m^{-3}

EC = het elektrische geleidingsvermogen in dS m^{-1} bij 25 °C

Waarden van formatieconstanten

Waarden van $\log K_f$ van kunstmatig bereide chelaten die in de land- en tuinbouw veel worden gebruikt in combinatie met enkele metaalionen zijn opgenomen in Tabel 3.1. Norvell, (1991) wijst er op dat de gepubliceerde waarden aan verandering onderhevig zijn. Door groeiende kennis en verbetering van de meetmethoden kunnen aanpassingen nodig zijn. In Tabel 3.1 zijn oorspronkelijk gepubliceerde waarden opgenomen en tussen haakjes ter vergelijking de waarden die Norvell in zijn publicatie uit 1991 geeft.

Tabel 3.1

Enkele waarden voor $\log K_f$ voor chelaat verbinding met enkele metalen. De waarde van K_f is afhankelijk van de ionensterkte en die moet dus bij de waarde worden weergegeven. Gewoonlijk wordt deze uitgedrukt bij een ionensterkte van 0.01. Dit wordt weergegeven als $\log K^0.01$.

Metaal ion	Reactie	Chelaat type		
		EDTA	DTPA	EDDHA
Ca ⁺⁺	Ca+L \rightleftharpoons CaL	11.42 (11.6)	11.84 (12.0)	8.03 (8.2)
Mn ⁺⁺	Mn+L \rightleftharpoons MnL	14.87 (14.8)	16.55 (16.8)	-. -
Cu ⁺⁺	Cu+L \rightleftharpoons CuL	19.62 (19.7)	22.48 (22.6)	>24.9 ¹ (25.0)
Fe ⁺⁺⁺	Fe+L \rightleftharpoons FeL	26.20 (26.5)	28.86 (29.9)	35.07 (35.4)
Zn ⁺⁺	Zn+L \rightleftharpoons ZnL	17.09 (17.5)	19.50 (19.5)	17.8 ¹ (17.8)
Ni	Ni+L \rightleftharpoons NiL	(19.5)	(21.4)	(20.7)

De waarden in de tabel zijn verkregen uit Lindsay, (1972) met uitzondering van deze gemerkt met 1, welke afkomstig zijn van Norvell, (1972). Tussen haakjes zijn de waarden van Norvell, (1991) weergegeven.

Vormen waarin voedingselementen voorkomen

De vorm waarin de voedingselementen voorkomen is van belang in verband met de vorming van complexen. Alleen positief geladen ionen (metaal-ionen) kunnen complexen vormen en zijn daarom in dit verband van belang bij de vorming van de metaal-complex verbindingen. Alleen die vormen van de voedingselementen worden in aanmerking genomen welke chemisch actief zijn in de groeimmedia in de glastuinbouw en dus in opgeloste vorm in de bodem- of substraatoplossing aanwezig (kunnen) zijn. De informatie hierover is indien niet anders vermeld overgenomen uit Marschner, (1995) of Mengel and Kirkby, (1987). De door genoemde auteurs aangehaalde referenties zijn dus niet overgenomen in deze weergave.

- Ca en Mg vormen beide tweewaardige ionen die gemakkelijk complexen kunnen vormen. De hoeveelheden in de bodemoplossing zijn echter groot in vergelijking met de hoeveelheid chelaat die bij toediening van spoorelementen wordt gegeven. Daarom wordt de opname van Ca en Mg door de plant niet sterk beïnvloed door de chelaat toediening bij spoorelementen voorziening. De complexvorming van spoorelementen en daardoor de opname ervan kan echter wel worden beïnvloed door de aanwezigheid van Ca²⁺ en Mg²⁺. De aanwezige oplosbare organische verbindingen, waaronder dus chelaten, in substraat- en bodemoplossing kunnen voor een deel complexen vormen met Ca⁺⁺ en Mg⁺⁺ en op deze wijze de complexvorming van andere elementen, dus ook spoorelementen, beïnvloeden. Als gevolg van de lage activiteit van Ca²⁺ en Mg²⁺ en de hoge SO₄²⁻ concentraties in bodemoplossingen van kasgronden en van substraten, komen ook aanzienlijk hoeveelheden CaSO₄- en MgSO₄-complexen daarin voor, door ion-paar vorming en oververzadiging (Van den Ende, 1991). Vergelijkbare effecten kunnen zich voordoen bij aanwezigheid van CO₃²⁻- en HCO₃⁻-ionen. De concentraties aan deze ion in de bodemoplossing zijn meestal echter laag in vergelijking met die van SO₄²⁻. In de plant worden Ca²⁺ en Mg²⁺ voornamelijk in de ion-vorm getransporteerd. Het Ca²⁺ transport blijft goeddeels beperkt tot de houtvaten, terwijl Mg²⁺ in de plant ook via de zeefvaten mobiel is. Ca wordt voor het overgrote deel in de organische stoffen van de plant ingebouwd, terwijl Mg voornamelijk in het plantensap in oplossing blijft (Sonneveld and De Bes, 1983).

- Fe wordt als ion vorm voornamelijk gevonden als Fe^{2+} en Fe^{3+} . De concentraties van deze vormen zijn afhankelijk van de pH, maar zijn onder culturomstandigheden extreem laag en al spoedig beneden 10^{-15} . Dit is verre van voldoende voor de Fe voorziening van de planten en daarom spelen complexe vormen de grootste rol bij de opname van dit element. Het lange afstand transport in de plant vindt voornamelijk plaats als Fe^{3+} -complexen. Het element speelt in de plant een belangrijke rol in oxidatie-reductie reacties en onder andere ook bij de vorming van bladgroen. Oxidatie-reductie heeft plaats door elektronen overdracht tussen de twee- en driewaardige vormen van dit element.
- Mn komt in alle waardigheden voor tussen II en VII. In de bodemoplossing wordt het voornamelijk aangetroffen als Mn^{2+} . Dit is ook in de plant het geval. Als zodanig vindt het transport plaats zowel in de grond als in de plant. Het kan echter ook zowel in de grond als in de plant worden geoxideerd waardoor gemakkelijk Mn-oxiden worden gevormd, die niet oplosbaar zijn. Bij het overgaan naar een andere waardigheid spelen in de grond de pH, oxidatie- en reductieprocessen, het eventueel verhitten van de grond door stoom en het microleven een belangrijke rol (Sonneveld, 1979). In de plant is het vooral de plantensoort en het Mn-niveau wat een belangrijke rol speelt bij het ontstaan van Mn-oxiden.
- Zn komt voornamelijk voor als Zn^{2+} , maar bij hoge pH speelt mogelijk ook de monovalente vorm $\text{Zn}(\text{OH})^+$ een rol. Andere oplosbare Zn vormen zijn ZnCl^+ en aan organische stof gebonden Zn. Bij het transport in de plant bindt Zn zich ook gemakkelijk aan organische zuren.
- Cu komt voornamelijk voor als tweewaardig Cu^{2+} . Het kenmerkt zich door een gemakkelijke elektronen overdracht en is daarom gemakkelijk te reduceren tot de monovalente vorm. Chemisch als volgt weergegeven.



De gehalten aan vrije Cu ionen zijn zeer laag, omdat ze een sterke affiniteit hebben voor peptide-, sulfhydryl-, carboxylic- en phenolic -groepen, waaraan ze voor ongeveer 99% gebonden zijn. Als zodanig wordt het ook in de plant getransporteerd.

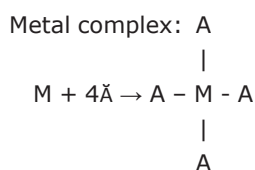
Cu in de bodemoplossing kan dermate sterk aan organische complexen zijn gebonden dat het voor de plant zeer slecht opneembaar is en Cu gebrek ontstaat, ondanks een voldoende gehalte oplosbare Cu in het wortelmilieu. Gebonden aan laag molecuulair organische stof (<1000) is het beter voor de plant beschikbaar dan gebonden aan hoog molecuulair (>5000) organische stof.

- Mo komt in de grond voornamelijk voor als een anion en wel als MoO_4^{2-} . Ook in de plant zou het in deze vorm getransporteerd worden. In die vorm is het dus niet gevoelig voor complexvorming. Verondersteld wordt wel dat ook transport plaats vindt als een Mo-S-aminozuur complex. Als het in ion-vorm gevoelig is voor complexvorming, dan zouden chelaten toch een rol kunnen spelen. Stevenson, (1991) maakt melding van de vorming van bacterieslijm in de rhizosfeer dat Mo kan binden en waardoor het minder beschikbaar is voor de plant.
- Ni komt meestal voor als tweewaardig cation (Ni^{2+}); het komt echter ook voor als Ni^+ . Het vormt gemakkelijk complexen met organische verbindingen, zoals citraat en cisteïne.

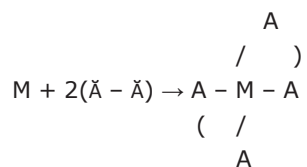
Het zal duidelijk zijn dat veel van de metaalionen die genoemd zijn met de kunstmatig bereide chelaten en met natuurlijke organische verbindingen complexen kunnen vormen. Gewoonlijk wordt bij de bepaling van de van de metalen geen onderscheid gemaakt tussen vrije ionen en aan één of ander complex gebonden ionen, omdat de laatsten wel in oplossing zijn en dus bijvoorbeeld met vlamfotometrische bepalingen gewoon in de uitkomst worden meegenomen. In de volgende hoofdstukken worden de consequenties hiervan uitgewerkt.

Complexen en chelaten

Schnitzer and Khan, (1972) maken duidelijk onderscheid tussen metaal complexen en metaal chelaten. Zij illustreren dit als volgt:



Metal chelate:

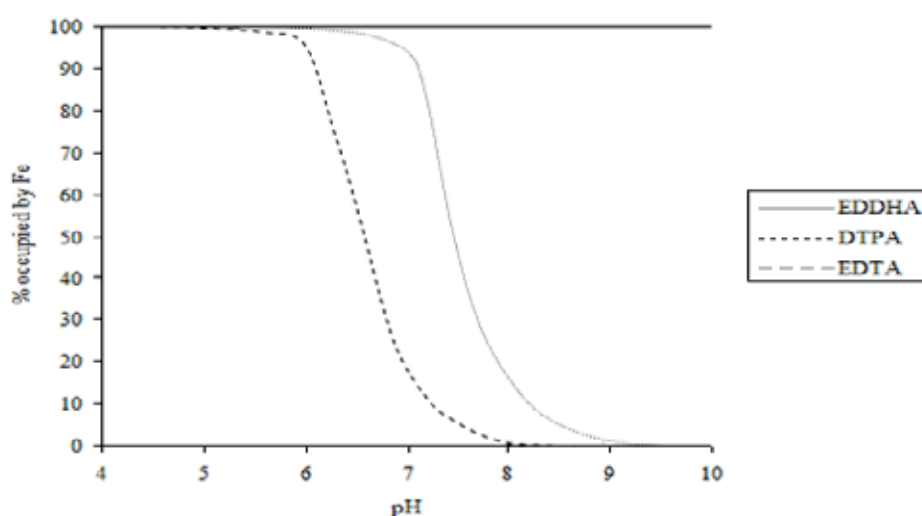


Waarin M het metaal ion is, $\overset{\text{A}}{\underset{\text{A}}{\text{---}}}$ de complexvormende agent en $\overset{\text{A}}{\underset{\text{A}}{\text{---}}} - \overset{\text{A}}{\underset{\text{A}}{\text{---}}}$ de chelating agent. Het belangrijkste verschil is dat bij complexvorming de agent alleen verbonden is met het metaal en bij chelating de agents ook onderling zijn verbonden. Voor organische complexen is niet altijd vast te stellen of de verbinding een complex dan wel een chelaat is. Daarom kunnen de begrippen niet duidelijk worden onderscheiden en worden ze veelal door elkaar gebruikt. Praktische bezwaren heeft dit nauwelijks.

4 Complexvorming met synthetische verbindingen

4.1 Chelaten

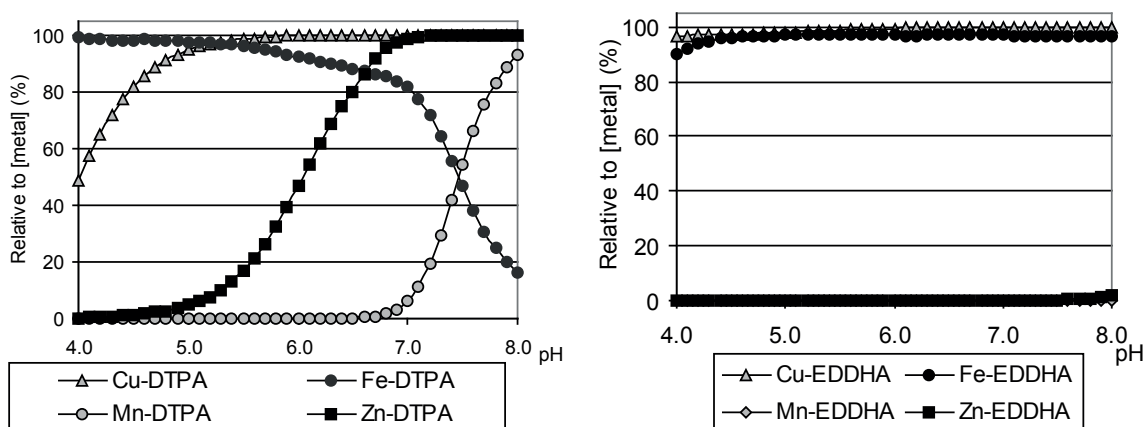
Complexvorming speelt een belangrijke rol bij de opname van voedingselementen door de plant. Verbindingen met eigenschappen waardoor ze gemakkelijk complexen vormen met voedingselementen komen van in de bodemoplossing van de grond voor als: 1) humuszuren afkomstig uit de organische verbindingen die van nature in de grond aanwezig zijn, of 2) die met organische bemesting worden toegediend, of 3) die welke als organische complexen door de plantenwortels worden afgescheiden. In het laatste geval spelen ze vooral een rol in de rhizosfeer. Ook bij de teelt in substraten zijn ze van belang, omdat organische materialen die in substraten aanwezig zijn oplosbare organische complexen kunnen afscheiden in de substraatoplossing. Natuurlijk kunnen planten die in substraat of alleen in voedingsoplossing worden geteeld ook, net als in de grond, organische complexen afscheiden. Bij teelten in substraten of alleen in voedingsoplossing speelt bovendien de toediening van kunstmatig bereide organische complexen een rol, namelijk de diverse chelaten die algemeen bij deze manier van telen worden gebruikt voor het toedienen en het in oplossing houden van Fe in de voedingsoplossingen. Weliswaar, worden dergelijke verbindingen ook wel gebruikt bij de teelt in grond, maar niet zo algemeen als bij teelten in substraat of voedingsoplossing. EDTA, DTPA en EDDHA zijn de meest bekende typen, recentelijk zijn er een aantal andere typen op de markt verschenen, zoals HBED, HJB en anderen (Nadal *et al.* 2007; Nadal *et al.* 2012) Genoemde chelaten hebben dus als doel de opname van Fe door de plant te bevorderen, maar ze spelen echter ook een belangrijke rol bij de opname van andere elementen. Dit is bijvoorbeeld ook het geval bij de opname van sommige metaal spoorelementen die essentieel zijn voor de plant. Vanuit de kennis over chelaten bij het gebruik bij teelten in grond werd bij substraatteelten aanvankelijk in hoofdzaak rekening gehouden met de complexvorming van Fe in relatie tot Ca in afhankelijkheid van de pH. Hierbij werd dan verondersteld dat de gehalten aan spoorelementen in de bodemoplossing van natuurlijke gronden niet werden beïnvloed. Dit is waarschijnlijk niet altijd juist, maar dat is het zeker niet bij de teelten in substraten en voedingsoplossingen. Bij deze wijze van telen moeten spoorelementen veelal volledig worden toegediend als minerale zouten en zijn daarom in substantiële hoeveelheden aanwezig in het wortelmilieu. Het algemeen gebruikelijke model voor complexvorming van Fe (Lindsay *et al.* 1967) zoals tot heden veelal werd gebruikt is weergegeven in Figuur 4.1 Het geeft de bezetting van diverse chelaten met Fe weer in relatie met de pH bij aanwezigheid van een voor kasteelten betrekkelijk lage concentratie Ca.



Figuur 4.1 Complexvorming van Fe met diverse chelaten in afhankelijkheid van de pH in een oplossing van 2.5 mmol Ca per liter, volgens Lindsay *et al.* (1967).

In genoemde publicatie geven Lindsay *et al.* (1967) reeds aan dat andere elementen ook een rol kunnen spelen bij de complexvorming. Voor teelten in steenwol werd dit al waargenomen voor het element Zn dat soms in hoge concentraties voorkwam in de voedingsoplossing in het wortelmilieu als gevolg van hoge Zn gehalten in het regenwater wat bij deze teelwijze vaak werd gebruikt. Bij gehalten van $25 \mu\text{mol l}^{-1}$ in het wortelmilieu trad vaak een vorm van Fe-chlorose op, waarbij verondersteld werd dat Zn het Fe van het chelaat had verdrongen, wat later ook een redelijke veronderstelling bleek te zijn. Nadere studies naar complexvorming gericht op complexe voedingsoplossingen toonden dit namelijk aan.

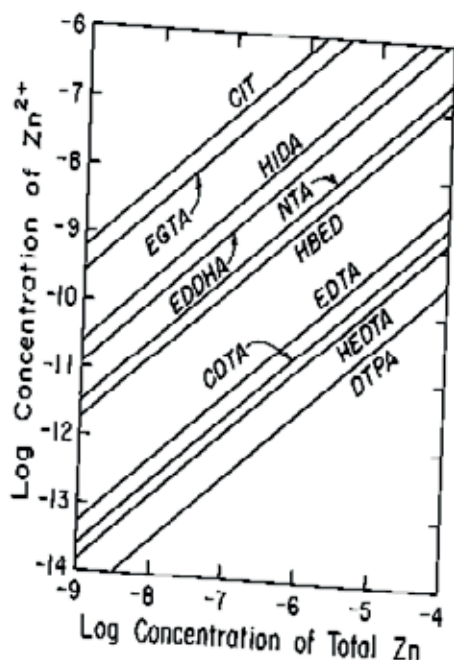
In een publicatie over complexvorming van EDTA geven Norvell and Lindsay, (1969) indicaties ten aanzien van complexvorming van dit chelaat met Fe, Zn, Mn en Cu. Lindsay en Norvell (1969) doen dit voor EDTA en DTPA met de metalen Ca, Fe en Zn. Genoemde studies zijn echter vooral gericht op teelten in grond. Bugter en Reichwein, (2007) ontwikkelden een rekenprogramma (MINEQL) meer gericht op het gebruik van chelaten in substraatsystemen. In Figuur 4.2 zijn een paar voorbeelden weergegeven berekend met dit programma voor DTPA en EDDHA (Voogt en Sonneveld, 2009) voor een standaardvoedingsoplossing voor tomaat.



Figuur 4.2 Complexvorming van enkele metaal ionen met DTPA en EDDHA in relatie tot de pH in samengestelde oplossingen. Berekend volgens MINEQL (Voogt en Sonneveld, 2009) bij een gemiddelde samenstelling van de voedingsoplossingen zoals deze in de praktijk in gebruik zijn.

Bij DTPA is Cu min of meer volledig complex gebonden vanaf pH 5.0 en Zn vanaf pH 6.5. Complexvorming van Mn begint bij pH 7.0 en voor Fe neemt sterk af vanaf pH 7.0. Bij EDDHA zijn Fe en Cu over het gehele traject van pH 4.0-8.0 min of meer volledig aan complexen gebonden, terwijl bij Mn en Zn vrijwel geen complexvorming plaats vindt in dit traject.

Norvell, (1991) toont in een grafiek de relatie tussen de totale concentratie Zn en de concentratie vrije Zn ionen die aanwezig blijft in een voedingsoplossing voor 10 verschillende chelaten. Bij gebruik van DTPA als chelating agent is de concentratie vrije Zn ionen relatief het laagst, zoals blijkt uit Figuur 4.3.



Figuur 4.3 Het verband tussen het totaal Zn gehalte in een standaard voedingsoplossing (1/4 sterkte Hoagland gemodificeerd volgens Johnson) en de concentratie vrije Zn ionen bij toediening van verschillende chelaten. De metaal-spoorelementen waren als volgt aanwezig: Fe 25, Mn 5 en Cu 0.5 $\mu\text{mol l}^{-1}$ en chelaat 50 $\mu\text{mol l}^{-1}$. Figuur ontleend aan Norvell, (1991).

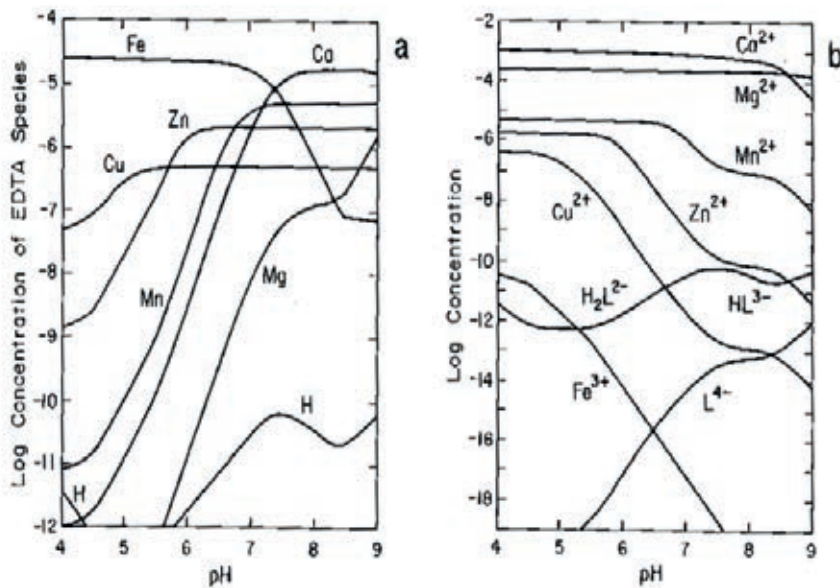
De relatie zoals weergegeven in Figuur 4.3 zal wijzigen bij verandering van de pH, maar deze wordt niet vermeld. Aangenomen mag worden dat deze tussen 5 en 6 zal liggen, zoals gebruikelijk is bij voedingsoplossingen.

Duidelijk is wel, dat de Zn-ion concentratie relatief tot de toegediende hoeveelheid Zn het laagst is bij gebruik van DTPA. Daarom zal bij dit chelaat de opname sterk worden geremd en kan ondanks een redelijke concentratie Zn in de voedingsoplossing toch Zn gebrek optreden. Norvell concludeert dat bij Zn-ion concentratie beneden $-\log 10,3$ problemen zullen optreden. Uit Figuur 4.3 leiden we dan af dat onder de heersende omstandigheden van het betreffende onderzoek een totaal-Zn concentratie tussen 10^{-4} en 10^{-5} vereist is. Aanzienlijk hoger dus dan de concentraties die gewoonlijk geadviseerd worden.

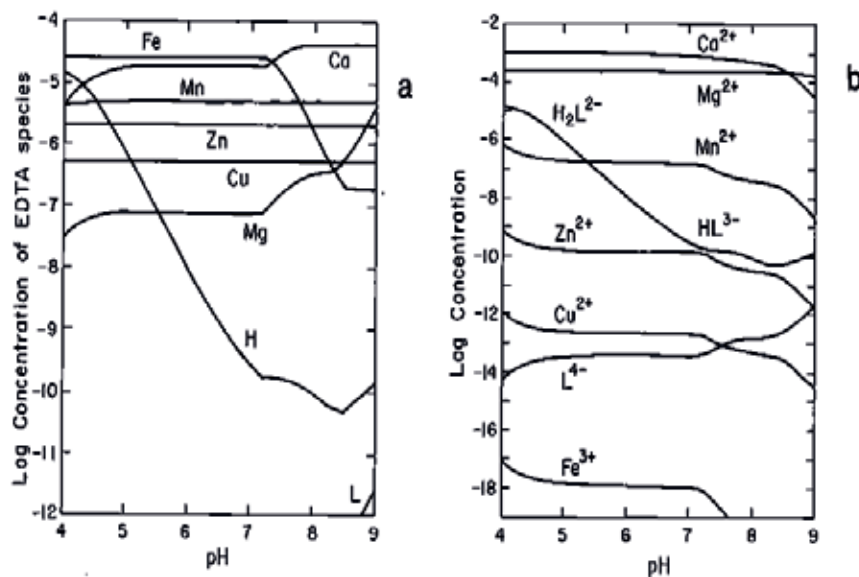
Een overmaat aan chelaat zal de concentratie vrije metaalionen sterk verlagen. Norvell, (1991) geeft hiervan een voorbeeld van een standaard voedingsoplossing (samenstelling als genoemd bij Figuur 4.3). In de figuren die hij daarbij geeft zijn zowel de concentratie aan chelaat gebonden metalen en de concentratie vrije ionen weergegeven bij toediening van 25 $\mu\text{mol Fe-EDTA}$ en bij toediening van 25 $\mu\text{mol Fe-EDTA}$ + 25 μmol vrij EDTA alles per liter voedingsoplossing. De Figuren zijn weergegeven als 4.4.1 en 4.4.2.

Uit de resultaten blijkt dat grote veranderingen in de concentraties vrije ionen optreden als gevolg van de EDTA toediening. In het pH-gevoelige gebied tussen 5 en 6.5 treden de volgende concentratie veranderingen op voor de elementen Fe(III), Mn(II), Zn(II) en Cu(II). De concentraties zijn uitgedrukt als p(C), ($p = -\log$).

	Met 25 $\mu\text{mol Fe-EDTA}$		Met 25 $\mu\text{mol Fe-EDTA}$ + 25 $\mu\text{mol EDTA}$	
	pH 5	pH6.5	pH5	pH6.5
Fe	11.5	14.5	17.7	18.0
Mn	5.8	5.8	6.5	6.7
Zn	5.7	7.7	9.7	9.7
Cu	6.7	10.0	12.5	12.5



Figuur 4.4.1 De concentraties EDTA gebonden aan metalen (a) en de concentraties vrije metaal ionen en vrij chelaat (b) in een voedingsoplossing (als genoemd bij Figuur 4.3) met toevoeging van 25 μmol Fe-EDTA per liter (Norvell, 1991).



Figuur 4.4.2 Gegevens als bij Figuur 4.4.1. Nu echter met toevoeging van 25 μmol Fe-EDTA + 25 μmol vrij EDTA per liter (Norvell, 1991).

De gegevens zijn uitgelezen van voorgaande figuren en zijn dus niet nauwkeurig, maar geven een orde van grootte. Door toediening van de extra chelaat daalt de concentratie vrije ionen voor Fe ongeveer met een factor 10^6 tot ruim 10^3 , voor Mn ongeveer met een factor tussen 5 en 10, voor Zn met 10^4 tot 10^2 en voor Cu met bijna 10^6 tot ruim 10^2 . Hieruit blijkt dat de opname van deze elementen dus sterk beïnvloed zal worden door hoge chelaat concentraties, omdat aan chelaat gebonden ionen minder gemakkelijk worden opgenomen.

Parker *et al.* (1992) deed een onderzoek naar interacties tussen Zn en P bij een hoge chelaat concentratie in het wortelmilieu. Gezien het feit dat DTPA een zeer sterke binder van Zn is (Figuur 4.3) werd dit chelaat in het onderzoek betrokken. Tomaat was het proefgewas cv's Jackpot en Celebrity. De planten werden geteeld in een voedingsoplossing bij 0.2, 0.6 of 1.2 mmol P per liter en bij Zn concentratie tussen 0 en 91 $\mu\text{mol l}^{-1}$. Aan chelaat werd 100 $\mu\text{mol l}^{-1}$ toegediend. Uit de resultaten bleek dat zonder Zn toediening zelfs de kiemplanten zich niet konden ontwikkelen, waarschijnlijk omdat het in het zaad aanwezige Zn waarmee de planten een start kunnen maken door het DTPA chelaat vrijwel volledig werd gebonden. Verder bleek dat bij laag Zn een zeer sterk verhoogde efflux van K optrad en een sterk verhoogde opname van P plaats vond. De combinatie Zn gebrek en P overmaat is daarom te verwachten bij hoge DTPA concentraties in het wortelmilieu. De reactie daarop tussen de rassen verschilde. Zn gebrek veroorzaakt dus onvoldoende stabiele membranen in de plantencellen, waardoor de plant onvoldoende selectief wordt voor de P opname en een sterke uitlek van K vertoonde.

Op basis van zijn onderzoek concludeerde Parker *et al.* (1992) dat het Zn gehalte in plantmateriaal van de gebruikelijke 0.31 mmol kg⁻¹ droge stof verhoogd moet worden naar 0.55 mmol kg⁻¹ droge stof, als in chelaat gebufferde oplossingen wordt geteeld. Dit omdat onder deze omstandigheden een deel van het Zn in de plant geïnactiveerd wordt door het chelaat dat wordt opgenomen door de plant. Het is natuurlijk ook mogelijk dat een deel van het Zn wordt opgenomen als Zn-DTPA en als zodanig onvoldoende actief is in de plant. Een van zijn andere conclusies is dat gezien de sterke binding van Zn aan de DTPA dit chelaat geen gelukkige keuze is voor tuinbouwkundig gebruik. Op basis van hun ervaring suggereren Parker *et al.* (1992) dat door het gebruik van chelaat de beschikbaarheid van spoelementen zodanig wordt beïnvloed dat mogelijk een substantiële herziening van de interpretatie van analyse gegevens van deze elementen nodig is. De opname van spoelementen wordt sterk bepaald door de concentratie vrije ionen in de bodem(substraat) oplossing en dat wordt dus sterk beïnvloed door het gebruik van chelaten. Analysecijfers van de huidige grond(substraat) onderzoek methodieken zijn gebaseerd op totaal aanwezige concentraties in de bodemoplossing. Daarbij wordt dus geen onderscheid gemaakt tussen vrije en gecomplexeerde ionen.

In een onderzoek door Schenkeveld *et al.* (2012) werd gevonden dat de verschillende vormen van Fe-EDDHA die bij de bereiding ontstaan (isomeren e.d.) ook verschilden in hun effectiviteit voor Fe. Zij onderscheidden namelijk: 1) racemic o,o-Fe-EDDHA, 2) meso o,o-Fe-EDDHA, 3) o,p-Fe-EDDHA en 4) een "rest-Fe-EDDHA". Laatste groep is niet exact gedefinieerd, maar bestaat voornamelijk uit poly condensaten. De vormen 1 en 2 bleken het meest effectief ten opzichte van Fe en de bij 3 genoemde vorm wordt gemakkelijk omgezet tot Cu-EDDHA. Hierbij dient te worden opgemerkt dat het onderzoek in grond plaats vond en dus Cu aanwezig is geweest. In het onderzoek was de verdeling tussen de verschillende vormen respectievelijk 0.22, 0.27, 0.17 en 0.35. Na één dag waren de vormen 3 en 4 vrijwel gereduceerd tot nul, de racemic en meso o,o-Fe-EDDHA werden toen voor ongeveer 70% terug gevonden in de bodemoplossing.

In door centrifugeren verkregen bodemoplossingen ("pore" water) van een aantal internationaal verzamelde gronden met overwegend een hoge pH werden zonder toediening van Fe gehalten gevonden die vrijwel 0 waren. Na toediening van Fe in de vorm van EDDHA van 125 μmol per liter grond werden in het bodemvocht gehalten gevonden tussen 9 en 19 μmol per liter bodemvocht. Deze waarden werden vooral bepaald door de racemic isomeer (Schenkeveld, 2008).

Om de nadelen van deze niet stabiele isomeren te beperken wordt bij voorkeur het o-o isomeer gebruikt. Daarnaast wordt al enige jaren gewerkt aan alternatieve chelaten met een hogere zuiverheid om eventuele negatieve milieu-effecten tgv. productie en gebruik te minimaliseren. Recent zijn Fe(III) chelaten met een veel hogere zuiverheid geïntroduceerd zoals: HJB (N,N'-bis(2-hydroxy-5-methylphenyl) ethylendiamine-N-N'-diacetic acid, HBED (N,N'-bis(2-hydroxybenzyl) ethylendiamine-N-N'-diacetic acid) en DCHA (N,N'-bis(2-hydroxybenzyl) amine ethylamine-2-(2-hydroxyphenyl) acid) (Nadal *et al.* 2009; Nadal *et al.* 2012).

De Kreij *et al.* (1990) vonden in veensubstraten een sterke interactie tussen het effect van de toediening van Cu (mineraal) en Fe-EDTA in relatie met de pH op de in water oplosbare gehalten aan Cu en Zn. Cu werd toegediend als CuSO_4 in hoeveelheden van 27 en 54 μmol per liter substraat en Fe werd toegediend als Fe-EDTA in hoeveelheden van 47 en 94 μmol Fe per liter substraat. Deze hoeveelheden komen overeen met de hoeveelheden aanwezig in de gebruikelijke giften Pg-mix (13-11-23) van 0.75 en 1.5 kg m^{-3} . De pH verschillen werden aangebracht door toediening van 2 of 4 kg dolomiet mergel per m^3 . Twee verschillende mengsels werden in het onderzoek betrokken en wel een substraat samengesteld uit 55% brokkenmолm, 25% korrelmолm en 20% turfstrooisel (A) en een mengsel van 40% tuinturf, 20% turfstrooisel en 40% veenmosveen (B). De mengsels werden 4 weken na het samenstellen geanalyseerd met behulp van het 1:1½ (water) extract. De gevonden Cu gehalten zijn in Tabel 4.1 opgenomen.

Tabel 4.1

*De invloed van het type veensubstraat, de pH, het Fe-EDTA niveau en de Cu gift op het in water oplosbare Cu in het 1:1½ extract in $\mu\text{mol l}^{-1}$. Gegevens De Kreij *et al.* (1990).*

Fe-EDTA	pH	Mengsel A			pH	Mengsel B		
		Cu				Cu		
		0	27	54		0	27	54
0	4.0	0.1	0.1	0.2	3.9	0.1	0.1	0.2
0	6.4	0.2	0.4	0.4	5.0	0.2	0.2	0.3
0	7.3	0.1	0.2	0.3	6.4	0.3	0.2	0.3
47	3.9	0.1	0.7	1.1	3.8	0.1	0.2	0.3
47	5.8	0.3	4.1	6.7	4.9	0.0	0.4	0.5
47	7.2	0.1	0.5	1.0	6.4	0.2	1.2	2.9
94	3.9	0.2	0.9	1.6	3.8	0.1	0.2	0.4
94	5.7	0.7	4.1	11.8	4.8	0.3	0.5	0.9
94	7.2	1.0	1.0	2.4	6.1	0.3	1.2	4.9

Zonder Fe-EDTA toediening neemt het water oplosbare Cu gehalte door de toediening van dit element nauwelijks toe. Dit is wel het geval als er Fe-EDTA wordt toegediend, maar dan blijkt het wél afhankelijk te zijn van het substraatmengsel en van de pH. Het effect van het mengsel kan echter ook een pH effect zijn, want de pH waarden van de mengsels verschillen duidelijk bij toediening van de gelijke hoeveelheden dolomiet. Maar afgezien van de pH blijft toch ook een effect over van het mengsel want in mengsel B komt het Cu gehalte nergens op het niveau dat in mengsel A wordt bereikt. In mengsel A is een duidelijk optimum bij de pH aanwezig. Bij een pH rond 6.0 worden daar de hoogste Cu gehalten gevonden. Voor mengsel B kan daarover geen conclusie worden getrokken, want dat is daar de hoogste pH waarde die wordt bereikt bij de hoogste dolomiet gift.

Een mogelijke verklaring zou kunnen zijn, dat in mengsel B het Cu zodanig – al of niet uitwisselbaar – gebonden is aan de organische verbindingen van het veen, dat het niet beschikbaar is voor complexvorming aan EDTA. Dit zou dan samenhangen met de aanwezigheid van zwartveen in dit mengsel. Zie hierover de gegevens in hoofdstuk 5.

De Zn gehalten in het 1:1½ extract uit dit onderzoek zijn weergegeven in Tabel 4.2.

Tabel 4.2

De invloed van het type veensubstraat, de pH, het Fe-EDTA niveau en de Cu gift op het in water oplosbare Zn in het 1:1½ extract in $\mu\text{mol l}^{-1}$. Gegevens De Kreij et al. (1990).

Fe-EDTA	Mengsel A				Mengsel B			
	pH	Cu			pH	Cu		
		0	27	54		0	27	54
0	4.0	0.3	0.2	0.2	3.9	0.3	0.2	0.2
0	6.4	2.2	1.7	1.5	5.0	0.2	0.2	0.2
0	7.3	1.6	1.5	1.2	6.4	2.2	2.5	2.5
47	3.9	0.3	0.3	0.3	3.8	0.4	0.3	0.3
47	5.8	5.2	5.4	3.5	4.9	0.6	0.4	0.4
47	7.2	4.5	4.4	4.3	6.4	7.4	8.5	8.9
94	3.9	0.4	0.3	0.3	3.8	0.4	0.4	0.4
94	5.7	4.8	3.7	4.3	4.8	0.7	0.8	0.9
94	7.2	5.4	5.2	5.1	6.1	11.8	8.0	10.2

Het Zn gehalte wordt veelal verhoogd bij een hogere pH; vooral bij toediening van Fe-chelaat. In mengsel B is dit sterker het geval dan in mengsel A. De toediening van Cu heeft blijkbaar weinig effect op het Zn gehalte. Uit de resultaten blijkt duidelijk dat door toediening van chelaat het in oplossing komen van Zn en Cu wordt beïnvloed. Daarin speelt de pH een belangrijke rol, maar ook de aard van het substraat. In substraat A komt Cu duidelijk beter in oplossing dan in substraat B; terwijl dit voor Zn juist andersom is. Het feit dat Zn meer in oplossing komt zonder dat het wordt toegediend wijst er op dat het chelaat Zn vrijmaakt van het adsorptie complex of vanuit onoplosbare verbindingen.

Naast de kunstmatig bereide chelaten worden ook wel producten aangeboden met de bemerking dat ze een meer natuurlijke herkomst hebben. Dit gebeurt bijvoorbeeld regelmatig onder de naam Rayplex. Dit product bestaat uit polyflavonoïden. De stabiliteit van dit product is gering (Cadahia *et al.* 1988) en ze zijn dan ook niet geschikt voor het doel waarvoor ze worden aangeboden, namelijk als Fe-meststof in hydroponics en substraatculturen. Ook het door Voogt en De Kreij, (1993) vermelde biologische product behoort tot deze categorie en blijkt ook niet stabiel te zijn.

4.2 Polyfosfaten

Een andere industrieel vervaardigde groep van producten zijn de polyfosfaten. In deze verbindingen nemen de P atomen de centrale plaats in; zowel eenvoudige verbindingen vergelijkbaar met alifatische structuren als aromatische structuren (ringverbindingen) in de organische chemie komen voor, evenals combinaties daarvan. In de industrie worden deze verbindingen op grote schaal gebruikt als water ontharder en in de land en tuinbouw is er wel mee geëxperimenteerd voor Fe-houdend water ter voorkoming van Fe-neerslag op het gewas. Voor dit laatste doel gaf het geen optimale resultaten. Vaak bleef de Fe-vervuiling op het gewas toch min of meer bestaan na de toediening van polyfosfaat. Recent zijn de polyfosfaat producten in de tuinbouw toch weer in de belangstelling gekomen als vervanger van de chelaten in de voedingsoplossingen voor de substraatteelt, met name bij de teelt in steenwol (Voogt and IJdo, 2014).

Demeyer *et al.* (1999) voerden een studie uit met sla in een hydroponic systeem waarbij Fe werd toegediend als Fe-EDDHA, Fe-citric acid, Fe-DTPA en Fe-Polyfosfaat (30-40 $\mu\text{M/L}$). In de studie bleek dat het gebruik van de verschillende Fe-verbindingen geen effect had op de droge stof productie. De verschillende Fe verbindingen leiden wel tot een verschil in Fe gehalte in de sla. Het hoogste Fe-gehalte (94 mg kg^{-1}) werd bereikt met FE-EDDHA en het laagste met FE-DTPA (72 mg kg^{-1}). De opname van Mn en Zn was duidelijk lager bij EDDHA en DTPA. De polyfosfaten worden itt. tot de chelaten niet afgebroken door een UV-ontsmetter waardoor geen neerslag van Fe ontstaat.

In twee experimenten die werden uitgevoerd bij komkommer werd de werking van verschillende polyfosfaten vergeleken met die van DTPA. De proef werd uitgevoerd in containers gevuld met voedingsoplossing en de teeltduur was kort; bij proef 1 van februari tot mei (3 maanden) en in proef 2 van mei tot juni (1½ maand). Naast de controle (DTPA) werd in beide proeven 3 polyfosfaten vergeleken. Naast de polyfosfaat typen werd de pH in twee trappen als proeffactor opgenomen, (5.2-5.6 versus 6.4-6.8). In de voedingsoplossing en in het gewas werden de Fe- en de Zn-gehalten bepaald (Voogt en IJdo, 2014).

Uit de resultaten bleek een grote gevoeligheid voor de pH bij het in oplossing blijven van het Fe^{+++} , zoals uit de gegevens in Tabel 4.3 blijkt.

Tabel 4.3

Gehalten Fe in de voedingsoplossing bij de start en aan het einde van twee komkommerproeven bij dosering van 25 μmol Fe-polyfosfaat (proef 1) en 15 μmol Fe-polyfosfaat (proef 2).

Fe Complex	Proef 1				Proef 2			
	pH laag		pH hoog		pH laag		pH hoog	
	start	eind	start	eind	start	eind	Start	eind
Poly-P	22,2	5,4	2,6	5,6	12,7	0,9	1,9	0,6
DTPA	20,8	26,8	18,3	30,6	8,7	10,4	5,0	8,6

Bij lage pH is de Fe-concentratie bij gebruik van polyfosfaat aanvankelijk wat hoger dan bij gebruik van DTPA. Aan het einde van de proeven is dat zeker niet het geval. Bij de wat hogere pH is de Fe-concentratie bij polyfosfaat direct bij de start al laag. Het is uit deze cijfers niet duidelijk of deze verschillen een gevolg van opname dan wel van neerslagvorming zijn. Gezien de gehalten in het gewas is vooral het laatste het geval. De gehalten in het gewas uit de tweede proef zijn weergegeven in Tabel 4.4. Uit de eerste proef zijn geen bruikbare gegevens beschikbaar.

Tabel 4.4

Fe-gehalten van de jonge komkommer bladeren uit proef 2 (mmol kg^{-1} droge stof).

Fe Complex	pH laag	pH hoog
Poly P	0.8	0.5
DTPA	1.0	1.6

Het Fe gehalte is bij gebruik van polyfosfaat lager dan bij gebruik van DTPA; speciaal bij de hoge pH. Wellicht ten overvloede moet worden opgemerkt dat de cijfers voor polyfosfaat in de tabellen 4.3 en 4.4 gemiddelden zijn van drie behandelingen.

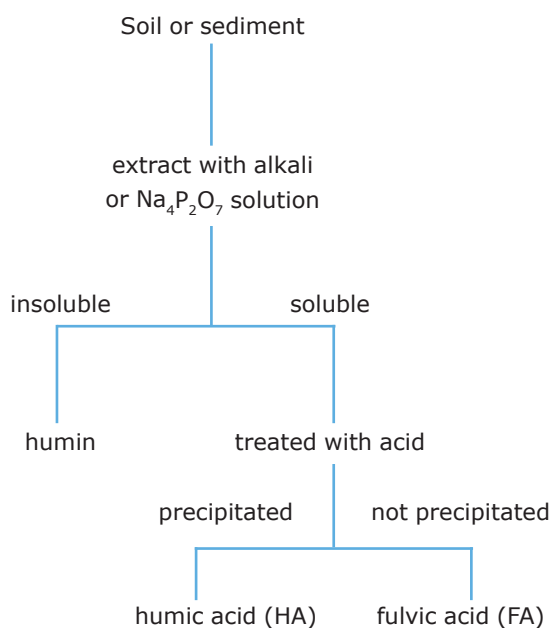
De groei van de plant werd nadelig beïnvloed door het gebruik van polyfosfaat bij hoge pH en de chlorose was ernstiger bij polyfosfaat bij hoge pH, vooral bij de tweede teelt. Een neveneffect trad op door het gebruik van polyfosfaat door een sterke vermindering van bolblad, Ca gebrek in de jonge komkommer bladeren. Dit zou samen kunnen hangen met complexvorming van Ca aan polyfosfaat, waardoor een beter transport naar het jonge blad wordt verkregen. Dit zal echter nader bekeken moeten worden, want met de beschikbare gegevens kan daar weinig van gezegd worden. Wel is bekend dat polyfosfaten gebruikt worden als waterontharder in de industrie en huishoudens. De werking daarvan berust specifiek op het in oplossing houden van Ca. Op dit vlak hebben polyfosfaten dus specifieke eigenschappen. Ook met DTPA kan complexvorming met Ca optreden. De hoeveelheden die worden toegediend zullen waarschijnlijk gering zijn in vergelijking met die van polyfosfaat. Het is niet bekend met welke fosfaten in genoemde proeven is gewerkt en met welke concentraties dit is gedaan. Gegevens daarover zijn door de fabrikant nog niet vrijgegeven.

5 Complexvorming met natuurlijke verbindingen

5.1 Humus- en fulvozuren

Metalen vormen niet alleen complexen met kunstmatig bereide organische verbindingen, de zogenaamde chelaten, maar ook met natuurlijke organische stoffen die in grond, in natuurlijke organische substraten en water voorkomen. Deze organische verbindingen kunnen het best omschreven worden als organische stof met een grotendeels onbekende structuur, bestaande uit een serie geel tot zwart gekleurde zure poly-elektrolyten met sterk variërende molecuulgewichten (Stevenson, 1991). De variatie in verbindingen in deze groep van organische stoffen is redelijk onbegrensd en met deze variatie ook de eigenschappen van deze verbindingen. De organische verbindingen die in oplossing in de bodemoplossing van de grond voorkomen worden gewoonlijk globaal ingedeeld in twee groepen en wel fulvic acids en humic acids. Indeling in deze groepen vindt plaats op basis van hun oplosbaarheid in zuur en/of basisch milieu, waarbij ook een duidelijk verschil in mol gewichten wordt gevonden tussen deze groepen. Evenals in grond is ook in natuurlijke organische substraten een grote variatie aan organische stoffen aanwezig en dus ook net als in grond weer eenzelfde grote variatie aan organische verbindingen die in oplossing komen in de substraatoplossing. Bij veen, wat een belangrijke grondstof is voor dit type substraat, bestaat een grote variatie in soorten zowel wat betreft de herkomst, als ook de ouderdom en de omstandigheden waaronder dit in de natuur bewaard is gebleven. Daarnaast komt een diversiteit aan organische verbindingen voor in materialen als compost, schors, zaagsel, kokos en nog veel andere materialen die als substraat of als uitgangsmateriaal worden gebruikt. In het volgende worden aan de hand van literatuur gegevens opgenomen over de eigenschappen van organische verbindingen die een rol spelen in het wortelmilieu. Het meeste onderzoek is gedaan aan organische stoffen afkomstig van cultuur gronden. De gegevens zijn echter ook waardevol voor interpretaties bij natuurlijke organische substraten, omdat de organische verbindingen uit grond en uit substraat beide een natuurlijke oorsprong hebben. Voor zover beschikbaar zal ook zoveel mogelijk worden ingegaan op gegevens bij substraten en zullen waar mogelijk verschillen worden geduid.

Voor het verzamelen van humuszuren uit organische stoffen wordt met enige variatie een vrij algemeen toegepaste methode gevolgd, die door Schnitzer (1986) schematisch wordt weergegeven en hier opgenomen is als Figuur 5.1. Gemakshalve wordt de Engelse terminologie aangehouden.



Figuur 5.1 Schema voor de bereiding van organische zuren volgens Schnitzer, (1986).

Schnitzer geeft bij Figuur 5.1 de volgende toelichting. Humuszuren zijn oplosbaar in een alkalische omgeving, maar coaguleren als ze daarna in een zure omgeving komen. Fulvic zuren blijven in de zure omgeving in oplossing. De fractie die zich niet laat extraheren wordt humin genoemd en de eigenschappen van dit materiaal komen veel overeen met die van humuszuren.

Schnitzer geeft in een tabel nog de volgende globale eigenschappen van de organische zuren mee, opgenomen in Tabel 5.1.

Tabel 5.1

Eigenschappen van humuszuren (HA) en fulvozuren (FA) volgens Schnitzer, (1986). De HA en FA zijn niet van dezelfde grond afkomstig, zie tekst.

Elements %	HA	FA
C	56.4	50.9
H	5.5	3.3
N	4.1	0.7
S	1.1	0.3
O	33.9	44.8
Functionele groepen	mol g ⁻¹	
Total acidity	6.6	12.4
COOH	4.5	9.1
Phenolic OH	2.1	3.3
Alcoholic OH	2.8	3.6
Quinonoid C=O	2.5	0.6
Ketonic C=O	1.9	2.5
OCH ₃	0.3	0.1

De gegevens in Tabel 5.1 hebben betrekking op materiaal dat langdurig in onderzoek was gebruikt in het laboratorium bij Schnitzer in Canada. Uiteraard kan de samenstelling sterk variëren naar herkomst. De HA zijn afkomstig van een Mollisol Ah horizon en de FA van een Spodosol Bh horizon. Beide gronden zijn specifiek geklassificeerd (Buol *et al.* 2003).

Sposito *et al.* (1982) deed onderzoek naar aminozuren in een proefveld bemest gedurende verschillende jaren met rioolslibcompost. Hij analyseerde de aminozuren in de fulvic acids fractie en geeft een lijst met een grote diversiteit van deze verbindingen. In deze opsomming van aminozuren komt bijvoorbeeld ook "Histidine" voor, een aminozuur dat door Liao *et al.* (2000) ook in planten (xylem) sap is gevonden en aangemerkt kon worden als één van de aminozuren die de concentratie vrije Cu ionen sterk beperkte.

Stevenson, (1991) geeft voor humus zuren en fulvo zuren een aantal karakteristieke eigenschappen, die in Tabel 5.2 zijn opgenomen.

Tabel 5.2

Zuurstof bevattende functionele groepen van humus- en fulvo zuren (Stevenson, 1991).

Gehalten in mmol kg⁻¹.

Material	Total acidity	COOH	Acidic OH*	Weakly acidic and alcoholic OH	C=O
Humus zuren	5600- 8900	1500- 5700	2100-5700	200-4960	100-5600
Fulvo zuren	6400-14200	5200-11200	300-5700	2600-9500	1200-4200

*Gewoonlijk vermeld als phenolic OH.

5.2 Organische zuren

De organische zuren zoals vermeld in Tabel 5.2 spelen een belangrijke rol in de complexvorming met metalen. Een van de meest eenvoudige is bijvoorbeeld citroenzuur, wat in het verleden wel is gebruikt als complexvormer voor Fe, zowel bij teelten in grond als in watercultures. De doorgaans hogere gehalten aan organische zuren bij de fulvo zuren zijn waarschijnlijk voor een belangrijk deel te verklaren uit de lagere mol gewichten van deze zuren.

Ook vermeld Stevenson, (1991) in zijn overzichtsartikel een lijst van organische verbindingen die in de bodemoplossing kunnen voorkomen. Hij deelt deze in als volgt:

1. Simple organic acids 1×10^{-3} to 4×10^{-3} mol l⁻¹
2. Amino acids 8×10^{-5} to 6×10^{-4} mol l⁻¹
3. Phenolic acids 5×10^{-5} to 3×10^{-4} mol l⁻¹
4. Hydroxamate siderophores 1×10^{-8} to 1×10^{-7} mol l⁻¹

Deze lijst is niet compleet, maar geeft een indruk van de aard en de concentraties van de verbindingen. De herkomst bestaat veelal uit restanten van verteringsprocessen van plantenresten of organische bemestingen. Verder ook uitscheidingsproducten van plantenwortels. De laatstgenoemden hebben betrekking op de verbindingen genoemd onder 4 en komen vooral voor in de rhizosfeer.

Door Roletto *et al.* (1982) werd met Shephadex gel filtratie en water als eluant het mol gewicht bepaald van enkele natuurlijke organische verbindingen. In het onderzoek waren Stalmest (FYM), populieren schors fertilizer (PBF) en dennen schors fertilizer (SBF) opgenomen. Uit deze materialen werden HA en FA geëxtraheerd. Hierbij kwam van de totaal aanwezige organische C in de meststoffen FYM, PBF en SBF respectievelijk 15.2, 17.4 en 6.2 gewichtsprocenten in oplossing. De gewichtsverhouding HA/FA voor de geëxtraheerde materialen was respectievelijk ongeveer 50/50, 50/50 en 30/70. De mol gewichten van de geëxtraheerde HA en FA waren verdeeld als weergegeven in Tabel 5.3.

Tabel 5.3

De verdeling in mol gewichten van geëxtraheerde HA en FA in enkele organische materialen, uitgedrukt in gewichtsprocenten organisch C van het totaal geëxtraheerde organische C gehalte als HA of FA. Gegevens Roletto et al. (1982).

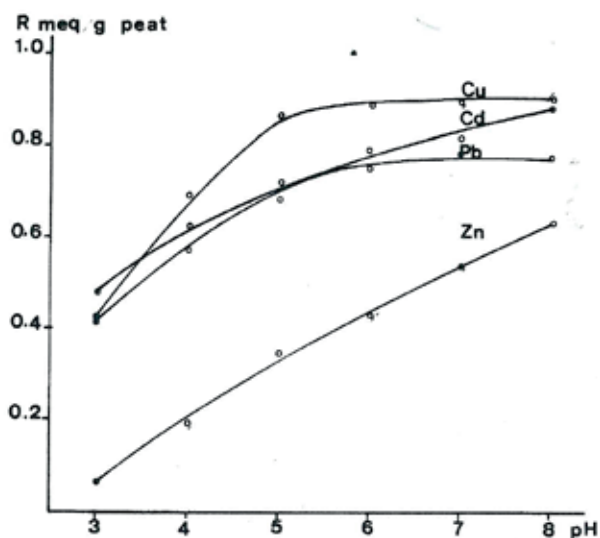
Mol gew.	FYM*	PBF	SBF
HA			
< 5000	12	8	23
5000-10.000	26	23	30
10.000-100.000	50	54	36
>100.000	12	15	11
FA			
<700	6	7	21
700-5000	29	14	20
5000-10.000	65	79	59
>10.000	nd	nd	nd

*Voor afkortingen zie tekst

Uit de gegevens van Roletto blijkt dat voor de stalmest en de populieren schors de mol gewichten voor de HA voornamelijk liggen in het gebied tussen 5000 en 100.000. Bij de FA komen ook wel mol gewichten voor beneden 5000 en weinig boven 10.000. Bij dennenschors zijn deeltjes met mol gewichten beneden 5000 wat sterker vertegenwoordigd, vooral als bedacht wordt dat de FAs op zich daar relatief meer worden gevonden.

5.3 Complexen in venig materiaal

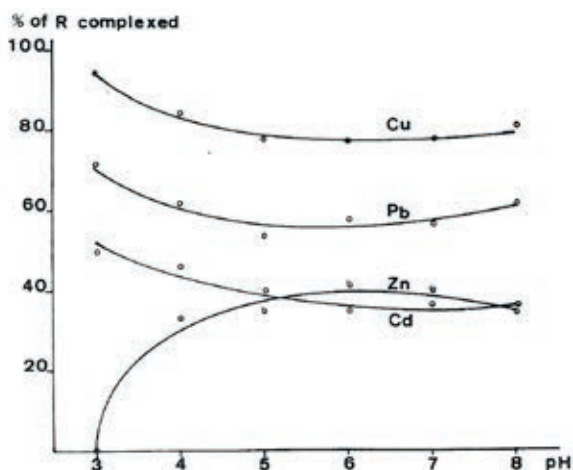
Door Verloo, (1980) is onderzoek gedaan naar de eigenschappen van veen ten aanzien van complexvorming met zware metalen en spoorelementen. Hij ging daarbij uit van sfagnum veen, pH 3.6, % C 34.6 en een CEC van 1060 mol kg⁻¹. Een mengsel van 1 g veen en 40 ml water werd op pH waarden gebracht variërend van 3 tot 8. Aan de suspensie werd 1 meq Zn⁺⁺, Cu⁺⁺, Cd⁺⁺ of Pb⁺⁺ toegevoegd. Na een nacht overstaan werd bepaald hoeveel van de verschillende metalen in het veen was achtergebleven. In Figuur 5.2 is dit weergegeven in relatie met de pH van de suspensie.



Figuur 5.2 Hoeveelheden Cu⁺⁺, Cd⁺⁺, Pb⁺⁺ en Zn⁺⁺ vastgehouden (R) door 1 g sfagnum veen bij toevoeging van 1 meq (½ mmol) van deze metalen in relatie met de pH. Ontleend aan Verloo, (1980).

Cu, Cd en Pb vertonen een overeenkomend gedrag, dat wil zeggen dat bij lage pH 40-45 % van de toegediende hoeveelheid van ½ mmol (1 meq) is vastgelegd in het veen, wat bij hoge pH toeneemt tot 70 á 85 %. Voor Zn ligt dit duidelijk anders, daar is het slechts 6% bij lage pH en neemt toe tot ongeveer 60 % bij hoge pH. Bij deze gegevens kan worden opgemerkt, dat de dosering in de proef voor Zn aan de hoge kant ligt in vergelijking met wat gebruikelijk is bij de bereiding van veen substraten in de praktijk. Voor Cu ligt de dosering in vergelijking met de praktijk juist aan de lage kant van wat gebruikelijk is. In de proef ½ mmol op 1 g droog veen, wat ongeveer overeenkomt met ½ mmol op 20 ml sfagnum veen of wel 25 mol m⁻³ voor Zn en Cu. Voor substraten worden in de praktijk voor Zn en Cu respectievelijk hoeveelheden van 3-18 en 9-157 mol m⁻³ toegediend (Sonneveld, 2002). De verschillen zijn echter niet zo groot dat sterk afwijkende effecten zullen optreden onder praktijk omstandigheden, of het zou de bovengrens van de Cu gift in de praktijk moeten zijn.

Een volgende stap in het onderzoek was na te gaan welk deel van het vastgehouden Me⁺⁺ uitwisselbaar werd vastgehouden en welk deel en welk deel op andere wijze was gebonden. Daartoe werd in het veen bepaald wat uitwisselbaar was met NH₄Ac. In Figuur 5.3 wordt getoond welk deel van het aanvankelijk door het veen vastgehouden Me⁺⁺ na uitwisseling in het veen achterbleef en als niet uitwisselbaar (complex) werd benoemd.



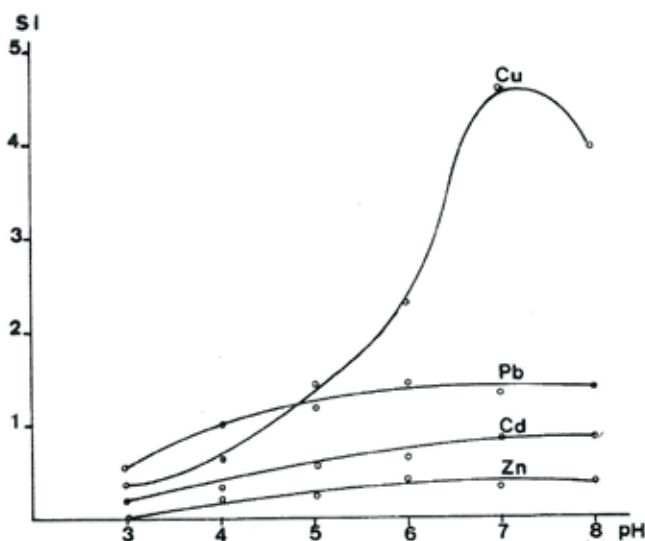
Figuur 5.3 Het percentage Me^{++} dat als niet uitwisselbaar in het sfagnum veen achterbleef (Verloo, 1980).

Door Verloo, (1980) wordt het niet uitwisselbare Me benoemd als "gecomplexeerd". Cu wordt het meest als niet uitwisselbaar gebonden aan het veen. Zn gedraagt zich typisch verschillend van de andere metalen. In een afzonderlijke proef deed Verloo, (1980) onderzoek naar complexvorming van metalen met pure humuszuren, die bereid waren uit veen. Hierbij werden 10 mg van deze humuszuren gesuspenderd in water en de Me^{++} van voornoemd onderzoek werden toegevoegd en werden pH waarden tussen 3 en 8 aangebracht. Voor bijzonderheden voor de verdere uitvoering zie Verloo, (1980). Na de daartoe geëigende bepalingen werd de stabiliteitsindex (SI) berekend, die als volgt is gedefinieerd.

$$SI = \frac{\Sigma(M_{organic})}{\Sigma(M_{inorganic})}$$

Waarin: $M_{organic}$ = de concentratie van een kation complexvorming met organische stof.
 $M_{inorganic}$ = de concentraties van alle anorganische vormen in evenwicht met de organische stof.
 SI = de stabiliteitsindex

In Figuur 5.4 zijn de resultaten van de metingen weergegeven.



Figuur 5.4 De stabiliteitsindex van humus zuren afkomstig van veen in relatie met enkele Me^{++} in samenhang met de pH.

Bij toenemende pH neemt de fractie complexvorming bij de metaal ionen toe. Voor Zn, Cd en Pb heeft dit een regelmatig verloop. Voor Cu neemt de SI waarde zeer sterk toe vanaf pH 5. Bij Zn vindt dus het minst complexvorming plaats. Verloopt er op dat door de sterke fixatie (complexvorming) van Cu gebrek aan dit element kan ontstaan in enkele substraten. Dit is blijkbaar ook het geval met het element Ni, waarvoor hij verwijst naar Nambiar en Cottenie (1970). In veen zijn deze elementen waarschijnlijk slecht beschikbaar voor planten door complexvorming met organische componenten uit het veen. Een dergelijke binding kan ontstaan aan het vaste deel van het veen, maar ook door opgeloste componenten van dit materiaal in de substraat solution; "bodemplossing" bij veen.

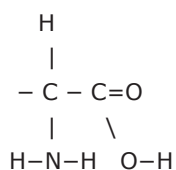
De aard van het organische materiaal speelt een belangrijke rol bij de complexvorming. Dit blijkt bijvoorbeeld uit de Cu en Zn gehalten van De Kreij *et al.* (1990) gepresenteerd in de Tabellen 4.1 en 4.2. Bij de hoogste EDTA-, CaCO_3 - en Cu gift worden voor Cu en Zn duidelijk verschillende gehalten gevonden in het 1:1½ water extract voor de verschillende mengsels A en B. Nu verschillen echter bij dezelfde CaCO_3 gift ook de pH waarden van de mengsels, wat ook duidelijk invloed zal hebben op de complex vorming door de gebruikte EDTA. Dit verklaart echter niet alles, wat blijkt als waarden van vergelijkbare pH van mengsel A worden gebruikt, namelijk hoogste EDTA- en Cu- gift, maar middelste CaCO_3 -gift van dit veenmengsel. Deze vergelijking is gemaakt in Tabel 5.4.

Tabel 5.4

Vergelijking van Cu en Zn concentraties mmol l⁻¹ in het 1:1½ water extract van twee veensoorten A en B. Gegevens uit de Tabellen 4.1 en 4.2.

Behandeling	Mengsel	pH	Cu	Zn
Hoogste EDTA- en Cu- en CaCO_3 -gift	A	7.2	2.4	5.1
Hoogste EDTA- en Cu- en CaCO_3 -gift	B	6.1	4.9	10.2
Hoogste EDTA- en Cu- en midden CaCO_3 - gift	A	5.7	11.8	4.3

Uit de resultaten blijkt een duidelijk verschil tussen mengsel A en B bij gelijke behandelingen, dus de eerste twee regels in Tabel 5.4. Dit zou dus ook kunnen samenhangen met het verschil in pH dat is ontstaan door de gelijke toediening van de CaCO_3 , namelijk 7.2 en 6.1, wat een gebied is waar de complexvorming van metalen met EDTA sterk beïnvloed kan worden door de pH. Er is echter ook een redelijke vergelijking met ongeveer gelijke pH mogelijk als de hoogste CaCO_3 -gift van mengsel B wordt vergeleken met de midden gift van mengsel A. Maar ook dan blijkt nog een duidelijk verschil tussen de Cu en Zn concentraties in het extract. Mengsel A blijkt heeft nu juist een veel hogere Cu concentratie in het extract terwijl Zn weinig is veranderd. Het belangrijkste verschil tussen de mengsels A en B is dat mengsel B voor een substantieel deel bestaat uit zwartveen en dat mengsel A dit niet bevat. Mengsel A bestaat uitsluitend uit jongere hoogveensoorten. Het is niet duidelijk hoe het Cu en Zn wordt vastgehouden, door complexvorming of adsorptie, daarin voorziet het onderzoek niet. Dit effect van zwartveen zou in overeenstemming zijn met de resultaten van De Kreij en van der Hoeven, (1996), waarin bij toediening van zwartveen aan een hydroponics systeem specifiek storing op de knopvorming bij chrysanten werd geconstateerd. Dit is kenmerkend voor Cu gebrek. Bij de toediening van andere humus preparaten werd dit niet gevonden. Marschner, (1995) geeft aan dat Cu zowel in als buiten de plant vrijwel altijd voor 98-99% voorkomt als complex en daarbij een hoge affiniteit voor peptiden heeft. Peptiden zijn ketens van aminozuren, waarvan een voorbeeld in Figuur 5.5 is weergegeven. Bij de gegevens van Tabel 5.4 is natuurlijk nog niet vastgesteld in welke vorm de in het extract gevonden oplosbare Cu voorkomt. Ook deze zal waarschijnlijk grotendeels als complex voorkomen. Het meest voor de hand liggend is, dat Cu door zwartveen specifiek sterk niet uitwisselbaar maar als complex gebonden wordt aan zwartveen.



Figuur 5.5 De structuurformule van een eenvoudig aminozuur.

De oligo peptiden vormen kleine ketens tot maximaal 10 aminozuren. Poly peptiden kunnen ketens vormen tot maximaal 50 aminozuren. Het is mogelijk dat peptiden of vergelijkbare verbindingen aanwezig blijven in veen, omdat dit uit plantaardig materiaal is gevormd. Uit deze gegevens kunnen mol gewichten worden berekend variërend van bijvoorbeeld 700 voor de oligo-peptiden tot 3000 voor de poly-peptiden. Uit de gegevens van Roletto *et al.* (1982) opgenomen in Tabel 5.3 blijkt dat dit overeenkomt met mol gewichten die gevonden worden bij fulvic acids.

5.4 Stabiliteitsconstanten

Ram and Raman (1984) berekenden de stabiliteitsconstanten van verschillende metalen met humus zuren en fulvo zuren van verschillende gronden uit India. De bepalingen werden uitgevoerd bij 30 en 40 °C en bij een pH van 7.0 en 8.0. De gemiddelde stabiliteitsconstanten zijn weergegeven in Tabel 5.5.

Tabel 5.5

Gemiddelde stabiliteits-constanten (K_f -waarden) voor diverse metalen met humuszuren en fulvo zuren van gronden uit India (Ram and Raman, 1984).

Me-complex	Humus zuren				Fulvo zuren			
	Temperatuur 30°C		Temperatuur 40°C		Temperatuur 30°C		Temperatuur 40°C	
	pH 7	pH 8	pH 7	pH 8	pH 7	pH 8	pH 7	pH 8
Cu	6.34	6.11	6.21	5.68	4.51	4.35	4.50	4.49
Zn	4.05	4.42	4.75	4.15	3.85	3.57	3.89	3.39
Mn	4.59	4.41	4.53	4.22	3.28	3.39	2.90	2.97
Ca	4.70	4.27	5.08	4.33	3.90	4.09	3.88	4.04

De stabiliteitsconstanten voor humus zuren zijn duidelijk hoger dan die voor fulvo zuren. De waarden bij de Cu complexen zijn duidelijk hoger dan die van de andere metalen, die onderling niet zoveel verschillen. De effecten van de temperatuur en de pH zijn niet groot en weinig consistent. Naast de invloed van de experimentele factoren was er vooral ook een invloed van de herkomst van de humuscomplexen. De range van de stabiliteits-constanten van de 8 verschillende gronden die in het onderzoek waren opgenomen was groot; de hoogste en laagste K_f waarden toonden verschillen van 100%. De waarden verschillen duidelijk van die van de kunstmatige chelaten, weergegeven in Tabel 3.1.

Door Takamatsu *et al.* (1983) is onderzoek gedaan naar stabiliteitsconstanten van humuszuren en diverse metalen van 20 verschillende materialen afkomstig uit Japan. Naast gewone gronden waren nogal wat met zware metalen vervuilde gronden aanwezig: een bagger uit een meer, een gehumificeerd rijststro en een veen materiaal. In het onderzoek werd gewerkt met papier chromatografie. Op basis van de extractiewijze van het organische materiaal kan worden aangenomen dat door genoemde onderzoekers voornamelijk humuszuren geëxtraheerd werden. De R_f (relative frequentie) van de metalen werden bepaald. Deze waarden liepen sterk uiteen, afhankelijk van het metaal en het materiaal waaruit het humuszuur was bereid. Tussen de R_f waarde en de stabiliteitsconstante wordt doorgaans een goed verband gevonden. In hun publicatie geven Takamatsu *et al.* (1983) het volgende verband.

$$K_f = -6.34 R_f + 9.53$$

$$r = -0.992$$

Gezien de hoge correlatie is omrekenen van R_f waarden naar K_f waarden goed mogelijk. Dit vereenvoudigt de bepaling van de stabiliteitsconstanten.

Ook worden in de publicatie K_f waarden voor humuszuren gegeven uit eerder onderzoek. Een overzicht van deze waarden worden samengevat in Tabel 5.6.

Tabel 5.6

Stabiliteits-constanten (Kf waarden) voor enkele metalen en humuszuren zoals vermeld door Takamatsu et al. (1983).

Metaal en humuszuur	Kf waarde
Cu ²⁺	9.25±1.80
Pb ²⁺	7.86±0.72
Ni ²⁺	6.26±1.81
Zn ²⁺	5.48±1.91
Cd ²⁺	5.80±1.64

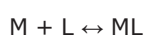
De waarden bij Cu en Zn kunnen worden vergeleken met die van Ram and Raman, (1984) in Tabel 5.5. In beide gevallen zijn de waarden in Tabel 5.6 hoger. Dit zal samenhangen met de herkomst van het materiaal. Wel zijn in beide gevallen de waarden voor Cu hoger dan voor Zn.

Schnitzer en Ghosh, (1982) toonden aan in een onderzoek naar complexvorming van fulvo zuren met Fe en Cu als metalen, dat deze metalen inderdaad complexen vormden met de fulvo zuren als respectievelijk drie- en twee-waardige ionen. Bij deze complexvorming werden de fulvo zuren dichter bij elkaar gebracht. De complexen vormden als het ware strings. De belangrijkste functionele groepen verantwoordelijk voor de complexvorming bleken COOH en phenol-OH groepen te zijn. Ook Stevenson, (1991) vestigt de aandacht op het belang van deze groepen bij complex vorming met metalen. Hij wijst er op dat complexvorming van 3-waardige ionen preferent is boven die van 2-waardige. Fe complexvorming heeft preferent plaats aan zuurstof bevattende verbindingen, zoals COOH groepen en phenolic-, enolic-, en aliphatic-OH groepen. Cu en Ni worden preferent gebonden aan stikstof bevattende complexen, zoals aminozuren.

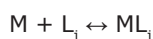
Recent en meer gespecialiseerd onderzoek naar de binding van Cu aan natuurlijke organische componenten is verricht door Manceau en Matynia, (2010). Deze publicatie geeft veel informatie aan de hand van onderzoek gegevens en uitgebreid literatuur onderzoek. Vooral op de structuur van de verbindingen met Cu als complex met metaal ionen wordt ingegaan. Carboxyl-groepen spelen daarin een belangrijke rol. De formatie-constanten (K_f waarden) die worden genoemd voor complexen van Cu in relatie met natuurlijk organisch materiaal liggen tussen 1.10 en 8.32 en blijven dus beneden de waarde vermeld in Tabel 5.6. Niettemin kunnen onder natuurlijke organische complexen in de bodem ook hoge stabiliteits-constanten gevonden worden. Stevenson, (1991) noemt in zijn overzicht hydroxamate-siderophoren die met Fe stabiliteitsconstanten bereiken met een waarde van ongeveer 32. Deze verbindingen bevatten -CO-NOH- groepen. Een dergelijke waarde benadert dus het hoogste niveau van de stabiliteits-constanten van kunstmatig bereide chelaten, zoals EDDHA. Maar deze verbindingen vallen waarschijnlijk onder de groep uitscheidingsproducten van planten en spelen een grote rol in de rhizosfeer bij de Fe voorziening van gewassen op kalkrijke gronden. De hoeveelheden die in de bodem voorkomen zijn daarom zeer gering. Zie eerder in dit hoofdstuk waar ze ook genoemd zijn.

Het is niet altijd duidelijk hoe de complexvorming plaats vindt. Stevenson, (1991) geeft aan dat covalente evenals ion-binding in discussie is. Waarschijnlijk moeten beide processen in ogenschouw genomen worden bij het tot stand komen van de complexe verbindingen. In Wikipedia wordt daarvan uitgegaan. Bij complexvorming met metalen kunnen namelijk grote moleculen worden gevormd door aanhechting van het metaal aan verschillende organische complexen. De volgende situaties kunnen zich voordoen.

De meest eenvoudige vorm, als één metaal molecuul (M) zich hecht aan één organisch molecuul (L)



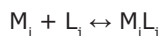
Eén metaal hecht zich aan meer organische moleculen



Eén organisch molecuul hecht zich aan meer metalen



Het meest complexe geval diverse metalen hechten zich aan diverse organische moleculen



In het algemeen zal, zoals gezegd, gelden dat 3-waardige metalen sterker gebonden zullen worden dan 2-waardige. Voor 2-waardige zullen die welke sterke coördinatie complexen, zoals Cu^{2+} , meer worden gebonden dan die welke zwakke coördinatie complexen vormen, zoals Mn^{2+} en Zn^{2+} (Stevenson, 1991). Onder coördinatie wordt het aantal atomen verstaan waardoor het centrale atoom is omgeven.

Grote verschillen kunnen ontstaan in de stabiliteits-constanten onder invloed van omstandigheden, zoals polymerisatie, pH en ionensterkte. Bovendien spelen dergelijke factoren ook een grote rol bij de oplosbaarheid van de ontstane complexen. Gezien het lagere mol gewicht van fulvic acids zullen metaalcomplexen gevormd met deze verbindingen beter in oplossing blijven dan deze gevormd met humic acids (Stevenson, 1991). Stevenson, (1991) geeft nog een aantal stabiliteitsconstanten zoals deze werden gevonden door diverse onderzoekers, waarbij werd verondersteld dat het 1:1 complexen waren die gevormd werden. De gegevens zijn opgenomen in Tabel 5.7. De herkomst van de gegevens is hier niet vermeld, maar terug te vinden bij Stevenson, (1991).

Tabel 5.7

Stabiliteits-constanten (Kf-waarden), algemene waarden onder bepaalde condities voor pH en ionensterkte, voor fulvo zuren met Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} en Zn^{2+} , (Stevenson, 1991).

Metaal	Herkomst fulvo zuur	Elektrolyt	pH			
			5	6	7	8
Co	Soil	KCl 0.1 mmol l ⁻¹	4.10			
	Peat	Tris 0.02 mmol l ⁻¹				4.51
Cu	Soil	KCl 0.1 mmol l ⁻¹	4.00			
	Soil	NaClO ₄ 0.1 mmol l ⁻¹	4.35			
	Soil	NaNO ₃ 0.1 mmol l ⁻¹	4.00			
	Soil	KNO ₃ 0.1 mmol l ⁻¹	4.68	5.03	5.45	
	Soil	KNO ₃ 0.1 mmol l ⁻¹		5.04		
	Peat	Tris 0.02 mmol l ⁻¹				7.85
Mn	Soil	KCl 0.1 mmol l ⁻¹	3.70			
	Peat	Tris 0.02 mmol l ⁻¹				4.17
Zn	Soil	KCL 0.1 mmol l ⁻¹	3.70			
	Soil	KNO ₃ 0.1 mmol l ⁻¹		3.60		
	Peat	Tris 0.02 mmol l ⁻¹				4.83

De hoogste waarden worden gevonden voor Cu bij pH waarden van 6 en hoger. De waarden zijn doorgaans hoger bij hogere pH waarden. De gegevens stemmen redelijk overeen met die van voorgaande tabellen en bereiken dus duidelijk niet de waarden van de kunstmatig bereide chelaten.

Schnitzer and Khan, (1972) geven voor een groot aantal metalen in combinatie met fulvo zuren stabiliteitsconstanten waarvan een overzicht gegeven wordt in Tabel 5.8. De waarden werden bepaald op twee verschillende manieren, maar de uitkomsten vertoonden zoveel overeenkomst dat alleen de gemiddelden worden weergegeven.

Tabel 5.8

Stabiliteitsconstanten (K_f) van metaal fulvo zuren complexen bij een ionensterkte van 0.1.

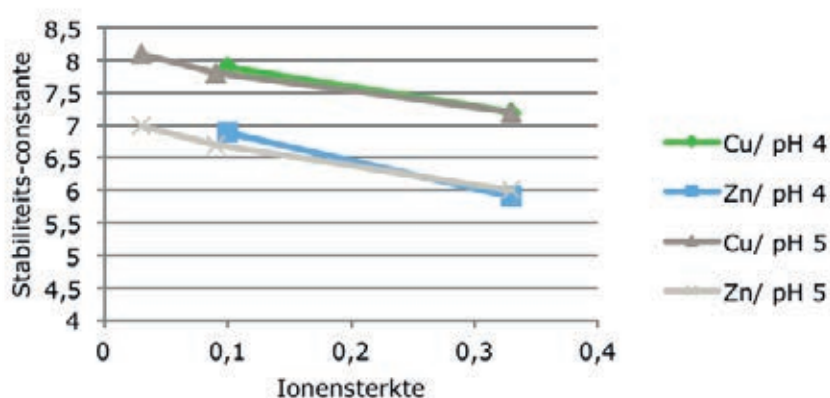
Metaal	pH	
	3.0	5.0
Cu ⁺⁺	3.3	4.0
Ni ⁺⁺	3.2	4.2
Co ⁺⁺	2.8	4.2
Pb ⁺⁺	2.6	4.0
Ca ⁺⁺	2.6	3.4
Zn ⁺⁺	2.3	3.7
Mn ⁺⁺	2.2	3.7
Mg ⁺⁺	1.9	2.2
Fe ⁺⁺⁺ (a)	6.1	-.-
Al ⁺⁺⁺ (b)	3.7	-.-

a: Bepaald bij pH 1.7

b: bepaald bij pH 2.35

Uit de gegeven blijkt een duidelijk effect van de pH; een hogere waarde bij een hogere pH. De goede overeenstemming van enkele waarden met die gegeven in Tabel 5.7 bij pH 5 mogen worden toegeschreven aan gelijke herkomst, namelijk Schnitzer and Hansen, (1970). Voor Fe en Al zijn afwijkende waarden van de pH gehanteerd, in verband met de oplosbaarheid van deze elementen in water. De waarden zijn aanzienlijk hoger dan bij de andere metalen; vooral van Fe.

Stevenson, (1991) geeft nog een voorbeeld van het effect van pH en ionensterkte op de vorming van Cu en Zn complexen met humuszuren. In Figuur 5.5 zijn de gegevens samengevat.



Figuur 5.5 Het effect van de pH en de ionensterkte op de "overall" stabiliteitsconstanten (K_f) voor Cu²⁺ en Zn²⁺ met "soil" humus zuren. Gegevens ontleend aan Stevenson, (1991).

Zoals blijkt een duidelijk verschil tussen Zn en Cu, de pH heeft slecht weinig effect, maar de ionensterkte heeft wel een duidelijk effect. Het pH effect is slechts gemeten bij twee waarden in een niet gevoelig traject. Bij hogere waarden kunnen zeker effecten verwacht worden. Zie bijvoorbeeld Tabel 5.7. De term "overall" in de titel onder Figuur 5.5 duidt er op dat niet gewerkt is op specifieke organische verbindingen, maar de K_f waarden zijn weergegeven voor de aanwezige humus verbindingen.

In de bespreking van de formatieconstanten wijst Stevenson, (1991) er op dat de bepaling ervan weliswaar vorderingen maakt, maar dat er zeker geen algemene overeenstemming is tussen methoden en uitkomsten. De variatie in uitkomsten is groot en die zal voor een deel ook terug te voeren zijn op de variatie in het uitgangsmateriaal. Sommige onderzoekers zo haalt hij aan suggereren dat de formatieconstanten van humussubstanties zich gedragen volgens een Gauss kromme, dus een "Normale" verdeling hebben. Hoewel vorderingen zijn gemaakt zo besluit hij, hebben we nog steeds onvoldoende inzicht op de effecten van organische stoffen in de bodem op de mobiliteit van kationen en de opname door de plant. Dit geldt met name het sterkst voor de micro elementen.

Opgeloste organische stoffen blijven na complexvorming met metalen niet altijd in oplossing, maar kunnen precipiteren. Diverse omstandigheden spelen daarbij een rol. Humus zuren zullen doorgaans gemakkelijker neerslaan dan fulvo zuren. Verder noemt Stevenson, (1991) de volgende factoren:

- De aard van de proton bezetting.
- Vorming van hydroxy complexen bij hoge pH.
- Vorming van ketenstructuren door metaal bruggen.
- Hechting aan klei- en oxideoppervlakken.

Op deze manier kunnen dus metalen uit een oplossing met organische zuren "zoek" raken.

Naast metalen kunnen ook fosfaten in een complex worden opgenomen als dit element bij de vorming van Me-FA complexen (Schnitzer and Hansen, 1972) aanwezig is. Dan ontstaan de zogenaamde FA-Me-P complexen, waarin het metaal nodig is als een brug tussen FA en P. Naarmate meer P en meer Fe en Al aanwezig zijn, is het P content van zulke complexen hoger. Schnitzer en Hansen geven een voorbeeld waarin zij met FA hebben gewerkt in verhoudingen van FA en Fe of Al van 1/1, 3/1 en 6/1 mol/mol. De P-gehalten in het complex waren respectievelijk ongeveer 1, 6 en 10%. Dit wel, mits natuurlijk voldoende P aanwezig is. Het aldus gevormde complex met P is slecht opneembaar voor planten, zo wordt als commentaar meegegeven.

6 Complexvorming en tijd

De omwisseling van metalen in een complex is geen spontane reactie, maar vraagt gewoonlijk enige tijd. Dit is vooral van belang bij systemen met een intensieve irrigatie, zoals substraatteelten waarbij een groot aantal malen per dag water met daarin opgeloste voedingsstoffen worden gegeven. Als de omwisseling van metalen enige tijd, bijvoorbeeld enkele dagen vraagt, kan de complex formatie zoals deze in de aangeboden voedingsoplossing aanwezig is enige tijd blijven bestaan en in die vorm een rol spelen bij de opname. De tijdsduur tussen toediening en opname van de voedingsstoffen in dergelijke systemen is namelijk kort, omdat het beschikbare wortelvolumen klein is. In Figuur 6.1 is een voorbeeld gegeven van het verloop van de omzettingen die plaats vinden als Zn-EDDHA wordt toegediend aan een leemachtige grond met een pH van 7.0 in relatie met de tijd.

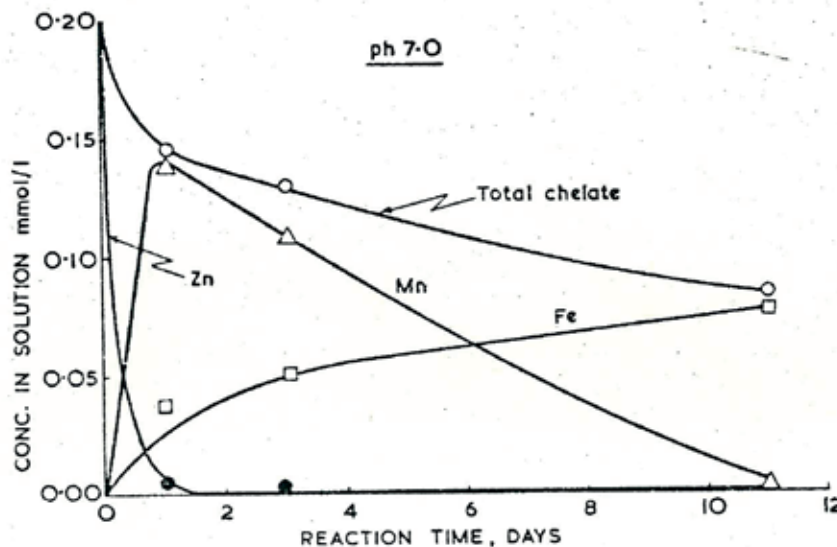


FIG. 5. The reaction of $2 \times 10^{-4} \text{M}$ ZnEDDHA with Platner loam following the addition of CaCl_2 and aeration at 0.003 atm. CO_2 over an 11-day period.

Figuur 6.1 De omzetting van Zn-EDDHA in een leemachtige grond zoals gegeven door Lindsay et al. (1967).

Zoals blijkt duurt het 11 dagen voor een stabiele toestand is opgetreden waarbij al het aanwezige chelaat is omgezet als Fe-EDDHA. De omzetting verloopt echter via de vorming van Mn-EDDHA. Die omzetting verloopt wél zeer snel, zelfs binnen één dag, maar de omzetting naar van Mn-EDDHA naar Fe-EDDHA gaat geleidelijk en vraagt veel meer tijd. Dergelijke omzettingen zijn afhankelijk van het chelaat, het metaal dat wordt gebonden en de omstandigheden, zoals de pH. Andere voorbeelden worden gegeven door Norvell en Lindsay, (1969) voor EDTA en de tijdsduur van de omzettingsprocessen van het ene naar het andere metaal-chelaat kan gemakkelijk 20 tot 30 dagen duren. Uit het voorbeeld in Figuur 6.1 blijkt dat in de omzettingsperiode ook een aanzienlijk deel van het chelaat niet wordt teruggevonden en dus mogelijk is afgebroken, gebonden aan andere metalen en dergelijke processen.

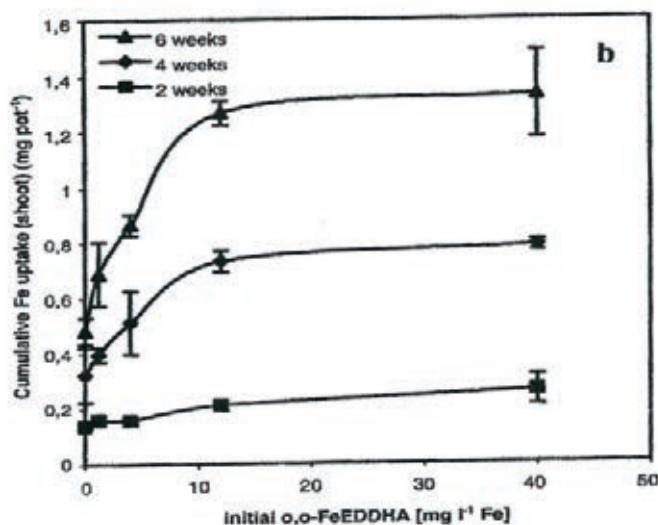
De voorbeelden die worden gegeven hebben doorgaans betrekking op situaties in de grond. Over het gedrag in een voedingsoplossing of substraat is veel minder bekend en kan daar van afwijken.

7 Complexvorming en beschikbaarheid van elementen

7.1 Beschikbaarheid van Fe

Bij opname van elementen door de plant in teeltsystemen zoals, grond, water of substraat, waarin complexvorming plaats vindt wordt wel verondersteld, dat niet de totaal opgeloste hoeveelheid van een element bepalend is voor deze opname daarvan, maar dat de opname afhankelijk is van de concentratie aan vrije ionen (Norvell, 1991). Dit gegeven moet dus een belangrijke rol spelen bij de beoordeling van het gebruik van chelaten in de land en tuinbouw, gezien de hoge stabiliteitsconstanten die gevonden worden tussen de evenwichten van chelaten en metalen en de daaruit voortvloeiende relatief zeer lage concentraties vrije ionen.

Het gebruik van chelaten in land- en tuinbouw heeft namelijk als doel de Fe-opname van de gewassen te verbeteren, maar door toediening van deze chelaat houdende Fe-meststoffen wordt ook de beschikbaarheid van andere elementen sterk beïnvloed, omdat ze deel gaan uitmaken van de evenwichten die ontstaan tussen de betreffende elementen en het met de Fe-meststof aangeboden chelaat. Over de relatie van de Fe-concentratie in het wortelmilieu en in de plant zijn slechts beperkte gegevens voorhanden. Dit zal samenhangen met het complexe karakter van de opname van dit element als gevolg van het grote aantal factoren dat het opnameproces beïnvloedt. Onder geconditioneerde omstandigheden wordt echter wel een duidelijke relatie gevonden, zoals in het onderzoek van Schenkeveld *et al.* (2010). In een pottenproef met kalkrijke grond werden sojabonen geteeld bij toediening van verschillende hoeveelheden Fe-EDDHA. De opname toonde een kromlijinig verband, wat duidelijk tendeerde naar een optimum Fe-concentratie in de plant bij toenemende dosering. In Figuur 7.1 is het verband weergegeven.



Figuur 7.1 Het verband tussen de toediening van o,o-Fe-EDDHA en de opname van Fe door sojabonen. Gegevens Schenkeveld *et al.* (2010). De toediening is uitgedrukt als mg Fe per liter grond.

Uit de gegevens van Figuur 7.1 moet worden afgeleid dat de plant dus een sterke controle heeft over de opname van Fe. Een dergelijke tendens is ook gevonden voor komkommers (Sonneveld and De Bes, 1984) en voor sojabonen geteeld in grond (Schenkeveld, 2008) maar niet voor tomaat (Sonneveld and Voogt, 1985).

In een ander onderzoek met sojabonen als proefgewas werd door Schenkeveld *et al.* (2007 en 2008) met een serie gronden van uiteenlopende internationale herkomst voor het overblijven in de grond van de diverse isomeren van EDDHA de volgende volgorde gevonden: racemic o,o > meso o,o > rest > o,p. In dit onderzoek werd ook een goed verband gevonden tussen het Fe-gehalte in het "pore" water van de grond en het Fe-gehalte in het gewas (Schenkeveld *et al.* 2008). Dit zal samenhangen met het feit dat het gevonden Fe voornamelijk bestond uit de racemic vorm en het is juist deze vorm die de opname van Fe uit EDDHA bepaalde (Schenkeveld *et al.* 2010a). Dit onderzoek is specifieke gebonden aan het gebruik van EDDHA en kan dus niet worden gezien als een bewijs dat de Fe- concentratie van het bodemvocht een universele maat is voor de beschikbaarheid van Fe voor de plant. De opname van Fe bij sojabonen vond vooral plaats in de ontwikkelingsfase en de reproductieve fase (Schenkeveld *et al.* 2010a).

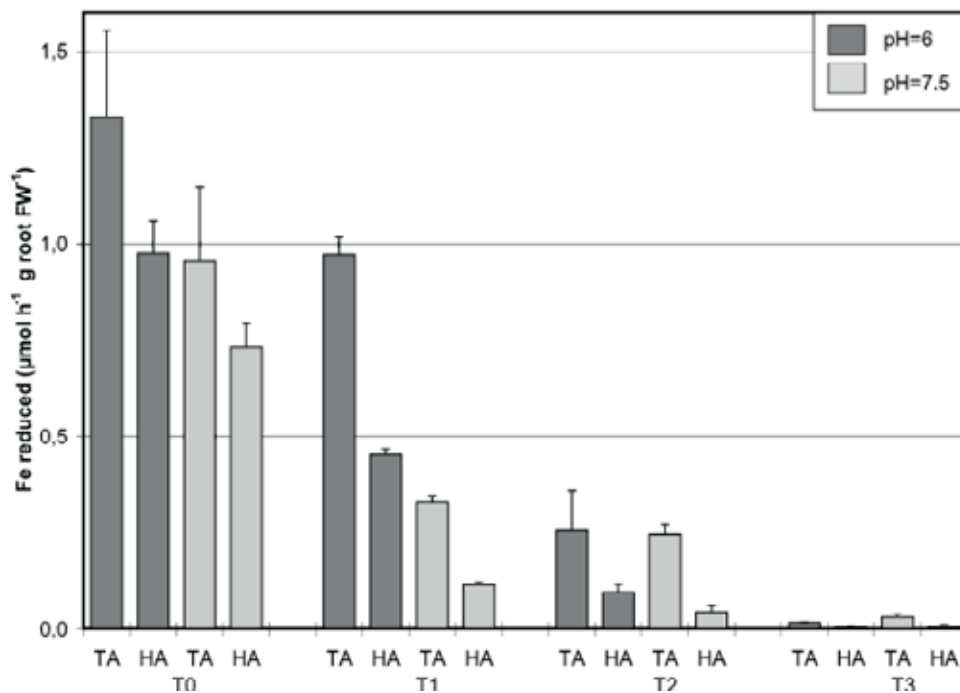
Bij toenemend Fe gehalte in het gewas daalde het Mn gehalte sterk in dit onderzoek. In de jonge sojaboon scheuten ging het Mn gehalte van 4 naar 1 mmol kg⁻¹ droog gewicht bij een toename van het Fe gehalte in dezelfde scheuten van 0.5 naar 1 mmol kg⁻¹ droog gewicht. Dit zou slechts voor een deel verklaard kunnen worden door antagonisme tussen Fe en Mn en niet door complexvorming van Mn met het EDDHA complex. De pH van de meeste gronden in het onderzoek was weliswaar hoog (6.5-8.1), maar complexvorming met Mn kan zelfs dan niet verwacht worden (Voogt en Sonneveld, 2009). Hoe dit sterke antagonisme tot stand komt was nog niet geheel duidelijk. De betrokken onderzoekers geven suggesties, die nog nader bekeken zouden moeten worden. Daarbij is één mogelijkheid echter over het hoofd gezien en wel die van verschillen van pH waarden in de rhizofseer die kunnen ontstaan als gevolg van de Fe-toestand in het gewas. Als gevolg van de mate van Fe-stress kunnen planten reageren met uitscheiding van meer of minder organische complexen of zuren (Marschner, 1995²). Het is bijvoorbeeld goed denkbaar dat de plant minder zuren gaat uitscheiden bij minder Fe stress, waardoor in het onderhavige geval de pH in de rhizosfeer minder zal dalen en gaat tenderen naar de pH van de "bulk grond" en de Mn opname dus vermindert. De grote verschillen in Mn opname zoals genoemd kunnen namelijk gemakkelijk door pH verschillen in de wortelomgeving worden gerealiseerd (Sonneveld and Voogt, 1975), terwijl andere factoren niet zo spoedig dergelijk grote verschillen in de Mn opname tot stand zullen brengen.

Het EDDHA complex kan wél beïnvloed worden door reactie met organische stof, de racemic o,o isomeer, reactie met klei, de o,p isomeer, complexatie met Cu, de o,p isomeer, complexatie met Al, de meso o,o isomeer. Over de tijd zijn de beide o,o isomeren met Fe vrij stabiel, maar bij de o,p en de rest is de Fe snel verdwenen. Eenmaal met complex gebonden Fe aan de beide o,o isomeren wordt daarvan niet snel verdreven, maar bij de beide andere vormen wel (Schenkeveld *et al.* 2007). De verdringing van Fe van beide o,o isomeren door Al, Ni, Zn en Mn had vrijwel niet plaats, maar wel door Co.

Ook worden bij sommige gewassen overmaat verschijnselen gevonden met hoge Fe concentraties in het blad. Waarschijnlijk is dus de eerder genoemde controle over de opname afhankelijk van het gewas en mogelijk ook van de teeltomstandigheden.

Lucena en Chany, (2007) deden een onderzoek met 8 verschillende Fe-Chelaten in een voedingsoplossing bij een Fe-concentratie van 5 µmol l⁻¹, bij twee pH waarden met komkommer als proefgewas. De Fe-gehalten in het xylem sap werd bepaald na een groeiduur van 17 dagen, nadat ze twee uur op een oplossing van 100 µmol Fe-EDTA waren gezet. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 7.2. Opvallend zijn de grote verschillen voor het Fe-gehalte bij de pH waarden. Bij een waarde van 7.5 zijn deze aanzienlijk lager voor alle typen chelaat, met uitzondering van EDTA, waarbij de pH geen invloed had op het Fe-gehalte.

2 Marschner onderscheidt Strategy I en Strategy II planten. Strategy I planten reageren bij Fe gebrek met extra uitscheiding van protonen (H⁺), waardoor de rhizosfeer verzuurt. Strategy II planten scheiden bij Fe gebrek extra organische complexen af (chelators), die Fe mobiliseren. De meeste planten behoren tot de Strategy I groep; tot de Strategy II groep behoren vooral grassen (Marschner and Römheld, 1994).



Figuur 7.2 De Fe gehalten van het xylem sap van de komkommerplanten na een groeiduur van 17 dagen in een voedingsoplossing met 5 $\mu\text{mol l}^{-1}$ van verschillende Fe-chelaten en twee pH waarden, 6.0 en 7.5. De meting vond plaats nadat de planten 2 uur in een oplossing van 100 $\mu\text{mol Fe-EDTA}$ waren geplaatst (Lucena and Chaney, 2007).

Aanvankelijk waren er ook duidelijke verschillen in de droge stof productie van de wortel zoals gemeten op dag 17, zie Tabel 7.1. Op dag 28 waren deze verschillen echter verdwenen. Dit bevestigt dus het vermoeden dat aanvankelijke verschillen tussen wortelontwikkeling door toediening van complex vormende stoffen spoedig verdwijnen met de leeftijd van het gewas. Voor de droge stof productie van de scheut werden geen betrouwbare verschillen gemeten, niet op dag 17, noch op dag 28.

Tabel 7.1

Droge stof productie van wortels en scheuten op 17 en 28 dagen na planting. De gehalten zijn uitgedrukt in mg per plant.

Chelaat type	Na 17 dagen		Na 28 dagen	
	wortel	scheut	wortel	scheut
EDTA	197abc*	710	290	1160
EDDHA	224a	750	310	1310
mesoEDDHA	220a	730	336	1185
racimicEDDHA	194bc	720	297	1150
EDDHAMA	200ab	690	300	1280
EDDHASA	172c	680	296	1220
PDDHA	224a	745	308	1210
HBED	192bc	706	308	1210
$P < 0.05$		NS	NS	NS

*- gelijke letters: geen betrouwbare verschillen.

Op dag 17 verschillen de wortelgewichten niet voor EDDHA, mesoEDDHA en PDDHA. Bij deze typen chelaat wordt een gemiddeld wortelgewicht gevonden van 233 mg. Het laagste wortelgewicht werd gevonden bij EDDHASA van 172 mg; en verschil van 26%. Na 11 dagen is het gemiddelde bij deze behandelingen respectievelijk 318 en 296 mg met een verschil van 7%, wat niet meer betrouwbaar is. De groei verschillen van de wortel zijn dus duidelijk een tijdelijk effect geweest.

Bij het beëindigen van de teelt op dag 28 zijn ook de gehalten aan Fe, Mn, Cu en Zn in de bladeren bepaald. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 7.2.

Tabel 7.2

Gehalten aan Fe, Mn, Cu en Zn in de droge stof van de bladeren na 28 groeidagen. Gehalten uitgedrukt als mmol per kg droge stof.

Chelaat type	Fe	Mn	Cu	Zn
EDTA	0.47bc	0.63abc	0.128a	0.150ab
EDDHA	0.68a	0.58bc	0.113ab	0.174a
mesoEDDHA	0.61ab	0.56c	0.110ab	0.178a
racemicEDDMA	0.38c	0.64ab	0.121a	0.149ab
EDDHMA	0.49bc	0.56c	0.114ab	0.153ab
EDDHSA	0.37c	0.65ab	0.107ab	0.159ab
PDDHA	0.53abc	0.60abc	0.096b	0.140b
HBED	0.39c	0.66a	0.117ab	0.149ab
P < 0.05				

*- gelijke letters: geen betrouwbare verschillen.

Het Fe-gehalte is het laagst bij gebruik van racemicEDDMA, EDDHSA en HBED en wel gemiddeld 0.38 mmol kg⁻¹. Het hoogste was het bij EDDHA met 0.68. Voor Mn varieerde het tussen mesoEDDHA en EDDHMA met gemiddeld 0.56 mmol kg⁻¹ en 0.66 voor HBED. Cu was het laagst bij PDDHA met 0.096 mmol kg⁻¹ en het hoogst bij EDTA en racemicEDDMA met gemiddeld 0.124. Zn is het laagst bij PDDHA met 0.140 en het hoogst bij EDDHA en mesoEDDHA met 0.176 mmol kg⁻¹.

Verder bleek de chelaat reductase activity van de wortels (FCR) significant hoger te zijn bij pH 6.0 dan bij pH 7.5. Bij gebruik van EDDHMA of EDTA was deze hoger dan van de andere chelaten. De chlorofyl (SPAD) meting werd vier maal gedaan en wel op de dagen 11, 13, 15 en 28, respectievelijk in het eerste, tweede, tweede en derde blad. De metingen in hetzelfde blad twee dagen na elkaar toonden vrijwel geen verschillen. Als gemeten werd in een ander blad, dan waren er duidelijke verschillen. Toch bleef er een redelijke overeenstemming tussen de metingen over dagen en bladeren. EDTA, racemicEDDMA, EDDHSA en HBED gaven doorgaans een lager SPAD-index dan de andere chelaten (tabel 7.3).

De parameters vertonen niet altijd een logische samenhang. De effecten op het Fe-gehalte in het xyleem, het Fe-gehalte in de bladeren en de SPAD index lopen niet helemaal synchroon. Lucena en Chaney concludeerden dat de chelaten met een intermediaire stabiliteit, namelijk EDDHA en mesoEDDHA, de beste Fe-meststoffen waren voor watercultuur. Voor gebruik bij hoge pH, dus kalkrijke gronden zou dit nog sterker gelden is hun conclusie.

Tabel 7.3

Effecten van verschillende chelaten op FCR (chelaat reductase activiteit), Fe in Xyleem sap, wortel gewicht, SPAD en Fe gehalte in bladeren in de proef van Lucena en Chaney (2007). Waarde 1 geeft hoogste effect en waarde 2 t/m 4 geven significant lager effect aan.

Chelaat	Parameter				
	FCR	Fe-Xyleem	Wortel gewicht	SPAD	Fe-blad
EDTA	2	2	3	2	3
EDDHA	3	2	1	1	1
m-EDDHA	3	2	1	1	2
r-EDDMA	3	2	3	3	4
EDDHMA	1	1	2	1	3
EDDHSA	3	2	4	3	4
PDDHA	3	2	1	1	2
HBED	3	3	3	4	4

Nadal *et al.* (2009) voerden een vergelijking uit van Fe-o,oEDDHA, HJB en HBED voor onder andere komkommer en sojaboon bij hydroponic condities bij een concentratie van 5 µM/L en pH 7.5. Bij de test met komkommer werd geen verschil gevonden tussen de drie chelaten. Bij de sojaboon werden de beste resultaten gevonden voor o,oEDDHA. Deze EDDHA bevat racemische en mesische isomeren. Deze beide isomeren worden door de sojaboon opgenomen terwijl de komkommer alleen de meso vorm gebruikt. Schenkeveld *et al.* (2008) vond dat de verschillende isomeren van Fe-EDDHA ook verschilden in hun effectiviteit voor Fe. De racemic o,o-FeEDDHA, en meso o,o-FeEDDHA bleken het meest effectief voor Fe-opname en o,p-FeEDDHA wordt gemakkelijk omgezet tot CuEDDHA. Hierbij dient te worden opgemerkt dat het onderzoek in grond plaats vond waar dus Cu ruim aanwezig was. Daarom is dit onderzoek lastig vergelijkbaar met de andere studies (Nadal *et al.* 2009), waar watercultuur is toegepast. Nadal *et al.* (2012) voerden een experiment uit met HBED en o,o EDDHA voor sojaboon bij verschillende doseringen op kalkhoudende grond (1.7-42 µmol kg⁻¹ grond). Dit onderzoek toonde aan dat voor het zelfde effect een hogere dosis HBED noodzakelijk is dan voor o,o EDDHA. Ook blijkt o,o EDDHA te leiden tot een sneller herstel, op de lange termijn is er geen verschil tussen beide chelaten. Soortgelijke resultaten werden gevonden bij de toepassing van de bovengenoemde chelaten op nectarine bomen (Nadal *et al.* 2013). Op korte termijn (1e jaar) levert EDDHA een beter effect op maar in het 2^e jaar werd geen verschil gevonden tussen de verschillende chelaten.

7.2 Beschikbaarheid andere spoelementen

Naast effecten van chelaten op de Fe-opname spelen deze dus ook een belangrijke rol bij de opname van andere spoelementen. Een goed voorbeeld van complexvorming en beschikbaarheid van spoelementen voor de plant wordt gegeven door Barber en Lee, (1974). Zij namen 3 weken oude haverplanten en plaatsten deze gedurende 24 uur in een oplossing met Fe of Zn, beide zowel onder steriele als niet steriele condities. Na afloop werden respectievelijk de Fe- en de Zn-concentraties in de planten bepaald. De concentratie in de voedingsoplossing van beide elementen was 1 mg⁻¹. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 7.4 . Zoals uit deze tabel blijkt, worden Fe en Zn aangeboden in de vorm van EDTA en in minerale vorm. Dit is voor Fe niet echt het geval, want als citraat is Fe ook gecomplexeerd, zij het veel minder sterk dan in de EDTA vorm.

Tabel 7.4

Effecten van micro-organismen en de toedieningsvorm van Fe en Zn op de opname van deze elementen door haverplanten (Barber en Lee, 1974). De concentraties in de voedingsoplossing waren 17.9 Fe en 15.3 Zn $\mu\text{mol l}^{-1}$. De gehalten aan Fe en Zn in het gewas zijn uitgedrukt als mmol kg⁻¹ droge stof.

Meststof	Wortels		Scheuten	
	Steriel	Niet steriel	Steriel	Niet steriel
Fe gehalten				
Fe citraat	3.04	6.30	0.057	0.247
Fe EDTA	0.59	0.79	0.009	0.021
Zn gehalten				
ZnSO ₄	31.15	70.31	1.437	4.663
Zn EDTA	0.31	0.69	0.049	0.534

Zowel voor Fe als voor Zn blijkt een sterk remmende invloed op de opname te bestaan van het chelaat gebonden metaal in vergelijking met de minerale vorm, waarin het als ion of citraat gebonden wordt aangeboden. Waarschijnlijk een gevolg van de sterke binding van de metalen aan het chelaat complex, waardoor de concentratie vrije metaalionen zeer laag is, en het feit dat het metaal-chelaat complex slechts beperkt wordt opgenomen. De verschillen tussen steriel/niet steriel en wortel/scheut zijn evident en tonen aan dat het microleven blijkbaar een grote rol speelt bij de opname van beide elementen, maar dit treedt op zowel met als zonder EDTA.

Wallace, (1980b) deed een proef met het toedienen van DTPA bij bush beans geteeld in potten gevuld met 5 liter grond met een teeltduur van 26 dagen. Gedurende deze teelt werd 150 ml DTPA oplossing in een concentratie van 10-3mol toegediend. In een andere proef (Wallace 1980a) werden eveneens bush beans in een voedingsoplossing geteeld met 10-4mol DTPA, gedurende 18 dagen. Omgerekend naar concentratie in de bodemoplossing voor de teelt in grond moet de toegediende DTPA worden uitgedrukt op ongeveer ¼ van het volume, dus op 1.25 l vocht. De concentratie in de bodemoplossing zal dan ongeveer (0.15 liter × 10-3mol DTPA) / 1.25 liter = 120 $\mu\text{mol l}^{-1}$ zijn geweest. Dit is redelijk vergelijkbaar met de concentratie van 100 $\mu\text{mol l}^{-1}$ bij de teelt in voedingsoplossing. In beide proeven werden spoorelement gehalten bepaald in verschillende delen van de planten. De gehalten in de "tri-foliolate" bladeren worden vermeld in Tabel 7.5.

Tabel 7.5

Gehalten aan spoor elementen in tri-foliolate bladeren van bush beans geteeld met en zonder DTPA toediening in grond en voedingsoplossing. Gehalten in het gewas uitgedrukt in mmol kg⁻¹ droge stof.

Behandeling	Zn	Cu	Fe	Mn	Ni
Voedingsoplossing					
Controle	0.52	0.59	2.24	2.40	0.56
Met DTPA	0.29	0.06	2.67	2.15	0.00
Grond					
Controle	0.36	0.12	2.22	1.97	0.03
Met DTPA	0.41	0.29	4.11	2.47	0.22

In de voedingsoplossing heeft de toevoeging van de DTPA een remmende invloed op de opname van alle vermelde elementen met uitzondering van Fe, waarvoor een geringe stimulatie is te vinden. De remming verloopt relatief als volgt: Ni>Cu>Zn>Mn. In de grond wordt voor alle elementen een stimulans gevonden; deze verloopt relatief als volgt: Ni>Cu>Fe>Mn>Zn. De elementen die het sterkst worden afgeremd in voedingsoplossing Ni en Cu ondervinden in grond de sterkste stimulans.

Wallace geeft als hypothesen voor het verschil in effect van DTPA tussen voedingsoplossing en grond opname van chelaat door de plant met als verklaring de volgende opties. In grond kunnen plaatselijk hoge chelaat concentraties voorkomen, wat niet het geval is in een voedingsoplossing die sterk in beweging wordt gehouden. Dit zou leiden tot een hoge graad van mobilisatie van sommige elementen zoals Cu en Ni. Verder zou de plaatselijk hoge concentratie chelaat leiden tot opname van deze verbinding, wat het interne transport zou bevorderen. Een andere veronderstelling van Wallace is dat door de weerstand van de grond de wortels bij penetratie daarin beschadigd worden, waardoor de hoge concentraties chelaat met daaraan gekoppelde metalen vanuit de rhizosfeer vrij naar binnen diffunderen. Hij ziet zijn hypothesen echter nadrukkelijk als een aanbeveling tot verder onderzoek en levert voor zijn hypothesen geen bewijzen. De verklaring die Marschner, (1995) bij bespreking van deze resultaten geeft klinkt plausibeler. Hij schrijft de verbetering van de opname in de grond toe aan een verhoging van de oplosbaarheid in de bodemoplossing door de complexvorming met het chelaat, waardoor de opneembaarheid wordt verhoogd. In een bodemoplossing zonder chelaat zijn de spoorelementen ook aan complexen gebonden, maar dan aan andere organische complexen, die de beschikbaarheid nog sterker belemmeren. In voedingsoplossingen zijn de aan chelaat gebonden spoorelementen tegenover ion vormen van spoorelementen, de best beschikbare vorm. De verklaring van Marschner is logischer dan die van Wallace. Naar mijn overtuiging is de laatste hypothese over dit fenomeen nog niet gesteld. Deze zal minimaal ook een aanzet moeten bevatten voor een verklaring voor de verschillen in gedrag van de diverse metalen.

In de proef met voedingsoplossing had Wallace ook een vergelijking opgenomen met pH verschillen in de voedingsoplossing. In de standaard behandeling werd de pH op ongeveer 4.3 gehouden en in de vergelijkende oplossing werd de pH gebufferd met toevoeging van CaCO_3 en lag daardoor op ongeveer 7.5. In Tabel 7.6 zijn de gehalten aan spoorelementen van de tri-foliolate bladeren opgenomen.

Tabel 7.6

Gehalten aan spoorelementen in tri-foliolate bladeren van bush beans geteeld met en zonder DTPA toediening en met en zonder CaCO_3 toediening in de voedingsoplossing. Gehalten in het gewas uitgedrukt in mmol kg⁻¹droge stof.

Behandeling	Zn	Cu	Fe	Mn	Ni	Mo
Controle	0.52	0.59	2.24	2.40	0.56	0.022
Met DTPA	0.29	0.06	2.67	2.15	0.00	0.017
Met CaCO_3	0.23	0.13	1.52	1.93	0.48	0.015
Met DTPA+ CaCO_3	0.19	0.16	2.20	1.38	0.00	0.017

Uit de resultaten van Tabel 7.6 blijkt dat bij hoge pH de opname van alle in de tabel vermelde spoorelementen afneemt, zoals te verwachten is voor de meeste elementen met uitzondering van Mo (Peterson, 1982); want Mo wordt meestal juist bij een hoge pH beter opgenomen. Door de toevoeging van DTPA treden bij hoge pH echter andere effecten op dan bij lage pH. Zn en Cu worden bij een lage pH duidelijk verminderd en bij een hoge pH worden ze niet duidelijk beïnvloed door de toevoeging van DTPA. De opname van Fe wordt gestimuleerd en die van Mn wordt belemmerd door toevoeging van DTPA, zowel bij lage als hoge pH. De opname van Ni wordt min of meer volledig geblokkeerd door DTPA, wat ook bij lage en hoge pH het geval is. Mo wordt alleen bij de lage pH beïnvloed door DTPA. Eén en ander laat zich niet verklaren door complexvorming van de metalen met het chelaat, want bij hoge pH zijn Zn en Cu sterk aan de DTPA gebonden, neemt de binding met Fe af en die van Mn toe (Bugter and Reichwein, 2007). Het moet dus niet worden uitgesloten dat de beschikbaarheid van aan chelaat gebonden elementen kan samenhangen met de pH in het wortelmilieu. Het effect van DTPA op de Zn opname zoals in de bovenste twee regels van Tabel 7.6 vermeld kan ook niet aan de binding aan DTPA worden toegeschreven, want bij een pH van 4.3 vindt nog geen binding van Zn plaats, zie hiervoor de gegevens van Bugter en Reichwein, (2007). Tenslotte moet opgemerkt worden dat de teeltduur in de proeven van Wallace vrij kort is geweest, namelijk 26 dagen. Het is niet uitgesloten dat dan nog niet alle uitwisselingen in de complexvorming tot stand zijn gekomen en stabiel waren. Zie hiervoor Hoofdstuk 6.

Wallace, (1980a) heeft in zijn experimenten ook een vergelijking tussen EDTA en EDDHA als chelaten opgenomen. De resultaten daarvan zijn in Tabel 7.7 opgenomen.

Tabel 7.7

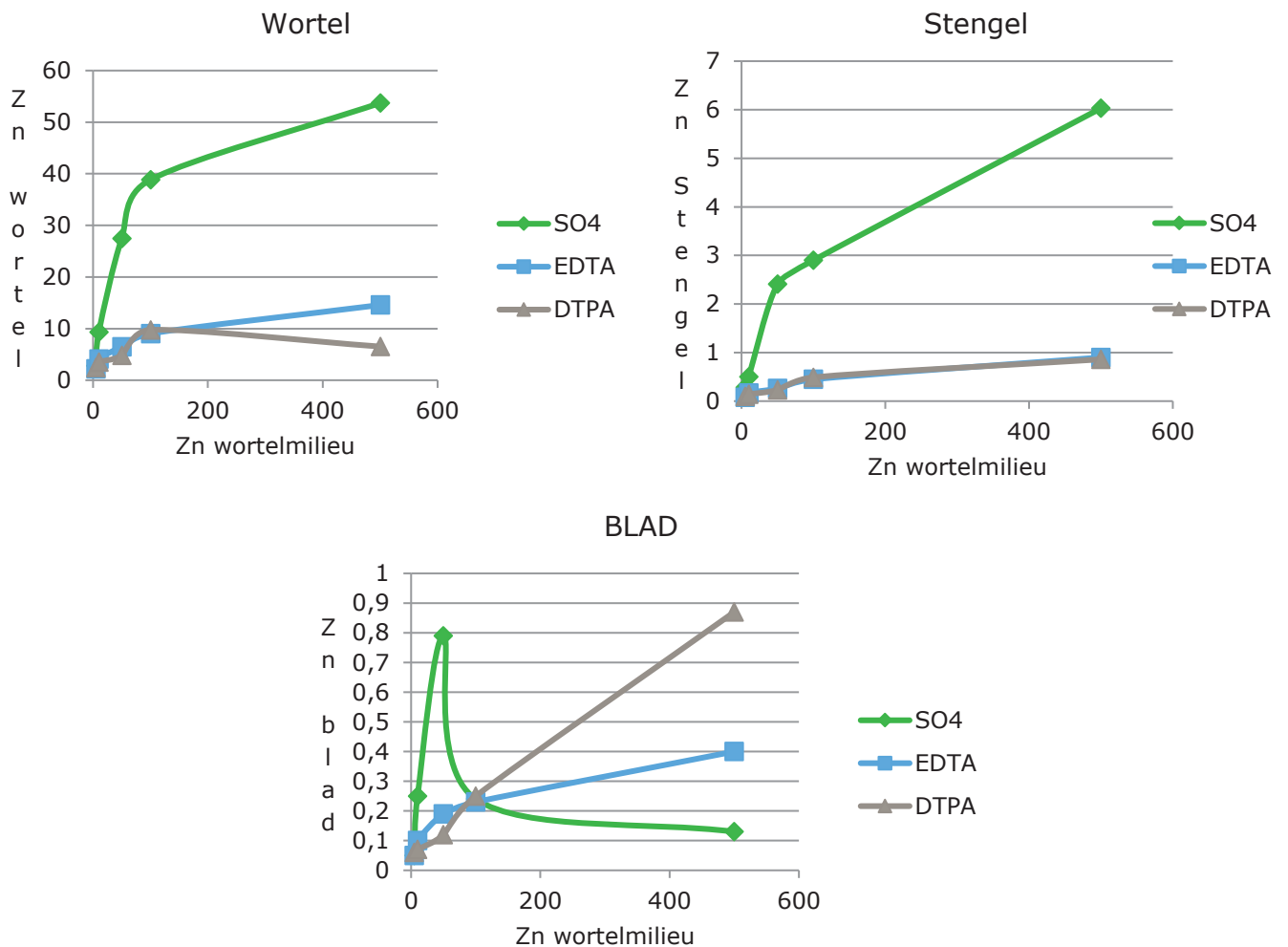
Gehalten aan spoorelementen in tri-foliolate bladeren van bush beans geteeld met en zonder toediening van EDTA of EDDHA en met en zonder CaCO_3 toediening in de voedingsoplossing. Gehalten in het gewas uitgedrukt in mmol kg⁻¹ droge stof.

Behandeling	Zn	Cu	Fe	Mn	Mo
Zonder CaCO_3 ; pH 4.5					
Controle	0.60	0.175	1.61	1.95	0.059
Met EDTA	0.41	0.039	1.16	1.35	0.027
Met EDDHA	0.50	0.094	1.38	1.66	0.049
Met CaCO_3 ; pH 7.5					
Controle	0.37	0.086	1.23	1.33	0.046
Met EDTA	0.29	0.061	1.50	1.22	0.024
Met EDDHA	0.41	0.060	2.09	1.33	0.046

Uit de resultaten van Tabel 7.7 blijkt dat bij lage pH (zonder CaCO_3) beide chelaten de opname van alle spoorelementen remmen; vooral Cu. Bij EDTA is de remming echter sterker dan bij EDDHA. Ook als gevolg van een hoge pH wordt de opname van alle elementen geremd en bij deze hoge pH wordt door toediening van EDTA de opname bij alle elementen verder verminderd, met uitzondering van Fe. Door de toediening van EDDHA vermindert de opname van Cu, verbetert deze van Fe en worden de andere elementen niet duidelijk beïnvloed.

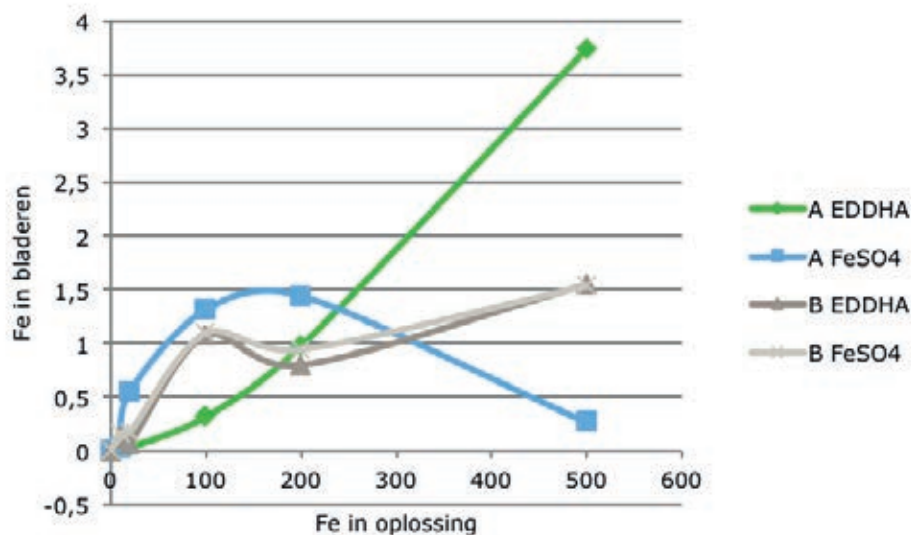
7.3 Effect van verschillende chelaten

Een duidelijk voorbeeld van het verschil in opname tussen Zn gegeven als sulfaat of als chelaat wordt getoond door Wallace, (1971). Hij liet jonge bonenplanten gedurende 48 uur groeien in Zn oplossingen van verschillende concentraties. Voor de minerale vorm werd gekozen voor ZnSO_4 en deze werd vergeleken met equivalente concentraties Zn-chelaat. Daartoe werden op mol basis aan ZnSO_4 gelijke hoeveelheden Zn-EDTA en Zn-DTPA vergeleken. De concentraties in de plant werden via isotopen gemeten, waarvoor ^{65}Zn werd gebruikt voor de meststoffen die werden toegediend aan de voedingsoplossing van de proef. De Zn-gehalten werden afzonderlijk gemeten in wortels, stengels en bladeren. In Figuur 7.3 zijn de resultaten van de metingen in beeld gebracht. Opvallend is dat Zn in de SO_4 vorm veel sneller de wortel binnendringt dan in de chelaat vorm, waarbij tussen EDTA en DTPA nauwelijks verschil bestaat. Ook voor de stengel geldt dit. Het is echter opvallend dat de situatie in het blad totaal anders ligt. In SO_4 vorm gegeven bereikt het Zn snel een hoge concentratie in het blad, waarna het ook weer snel daalt bij hogere concentraties in het wortelmilieu. Als Zn als chelaat wordt gegeven, neemt het Zn gehalte in het blad gestaag toe, bij DTPA sneller dan bij EDTA. Wallace zelf geeft geen verklaring voor het merkwaardige gedrag van Zn in het blad toegediend in SO_4 vorm. Het kan mogelijk samenhangen met het hoge en Zn-gehalte in wortel en eventueel stengel bij hoge concentratie van deze vorm, waardoor een storing in het metabolisme van de plant optreedt, en het transport verstoord zou worden. Bij de chelaat vorm zijn de concentraties Zn-ionen in de oplossing namelijk veel lager en de opname geleidelijk.



Figuur 7.3 De relatie tussen het Zn gehalte in de voedingsoplossing ($\mu\text{mol l}^{-1}$) en het Zn gehalte in bonenplanten (mmol kg^{-1} droog gewicht).

De opname van Fe, wel of niet gecomplexeerd, is ook door Wallace, (1971d) bestudeerd en verloopt anders dan bij Zn, maar bij deze proef werd een ander gewas en ook een ander chelaat gebruikt. Gedurende 24 uur liet hij sojabonen van een week oud groeien in oplossingen van verschillende vergelijkbare Fe concentraties van FeSO_4 of Fe-EDDHA. In het onderzoek nam hij een voor Fe-gebrek resistent ras en een voor Fe gebrek gevoelig ras op. Bladeren, stengel en wortels werden apart onderzocht. In Figuur 7.3 zijn de gegevens voor bladeren weergegeven.



Figuur 7.4 De Fe opname van sojabonen (mmol kg⁻¹ droge stof) in afhankelijkheid van de Fe concentratie in een externe oplossing (μmol l⁻¹) van Fe-EDDHA of FeSO₄ gedurende 24 uur. Twee rassen zijn vergeleken, Hawkeye (A) en PT54619-5-1 (B), respectievelijk resistent en gevoelig voor Fe gebrek. Gegevens Wallace 1971d.

Voor het resistente ras (A) is de opname bij de FeSO₄ aanvankelijk hoger dan van de Fe-EDDHA. Bij hoge concentraties neemt het Fe gehalte in de bladeren sterk af bij de SO₄ vorm. Dit doet zich vaker voor bij hoge Fe gehalten, waarschijnlijk als gevolg van blokkades door Fe-oxidatie. Bij het gevoelige ras (B) treden geen verschillen op tussen de beide Fe vormen. In de wortels en stengels worden doorgaans toenemende gehalten gevonden bij stijging van de externe concentraties. Bij hoge concentraties worden in de wortel zeer hoge gehalten gevonden, vooral bij FeSO₄.

De verschillen in opname van spoorelementen tussen teelten in hydroponics en grond manifesteren zich niet altijd even duidelijk. Dit blijkt uit gegevens van twee onderzoeken van Lucena *et al.* (1987) en (1988). Zij vergeleken de effecten van diverse Fe chelaten in een proef met gras (*Lolium multiflorum*) in een hydroponics systeem met gewassen kwartzand en in een proef in potten met kalkrijke grond. Het hydroponics systeem was gebufferd met CaCO₃, waardoor de pH 8.0 was. De grond was zeer arm aan organische stof, ongeveer 0.5%. De resultaten zijn samengevat in de Tabellen 7.8 en 7.9.

Tabel 7.8

*De productie en de opname aan spoorelementen van gras geteeld in een hydroponics systeem met kwartzand onder invloed van het gebruik van verschillende Fe chelaten. Drooggewicht van het gras in g per pot en in % van de controle en de gehalten aan spoorelementen in mmol kg⁻¹ droog gewas. Gegevens Lucena *et al.* (1988).*

Behandeling	Droog gewicht	Fe	Mn	Cu	Zn
Controle	1.74 (100)	1.27	1.07	0.25	0.63
EDTA	1.90 (109)	1.57	0.93	0.25	0.55
DTPA	1.94 (111)	1.63	0.98	0.25	0.66
EDDHA	1.74 (100)	1.43	0.91	0.25	0.54
Rexene	1.99 (114)	1.86	0.89	0.24	0.57

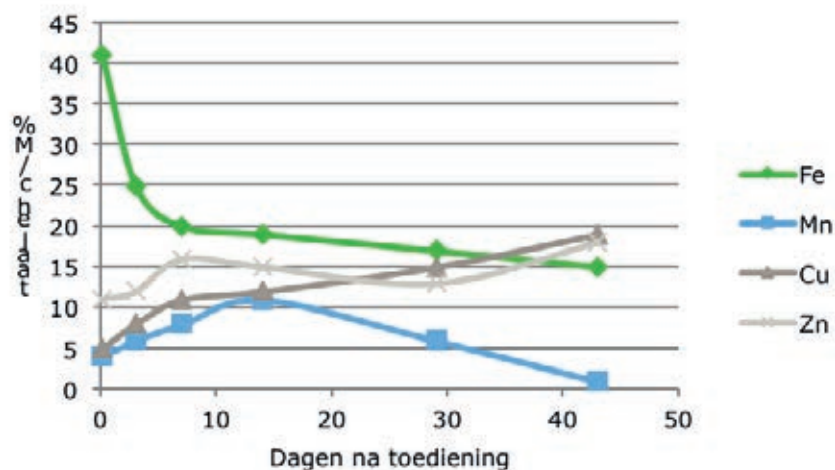
Tabel 7.9

De productie en de opname aan spoorelementen van gras geteeld in potten met kalkrijke grond onder invloed van het gebruik van verschillende Fe chelaten. Drooggewicht in g per pot en in % van de controle en de gehalten aan spoorelementen in mmol kg⁻¹ droog gewas. Gegevens Lucena et al. (1987).

Behandeling	Droog gewicht	Fe	Mn	Cu	Zn
Controle	2.59 (100)	1.77	0.98	0.35	0.85
EDTA	2.76 (107)	1.99	0.91	0.33	0.82
DTPA	2.79 (108)	2.11	0.75	0.30	0.81
EDDHA	2.59 (100)	1.77	0.98	0.35	0.72
Rexene	2.99 (115)	2.25	0.97	0.35	0.72

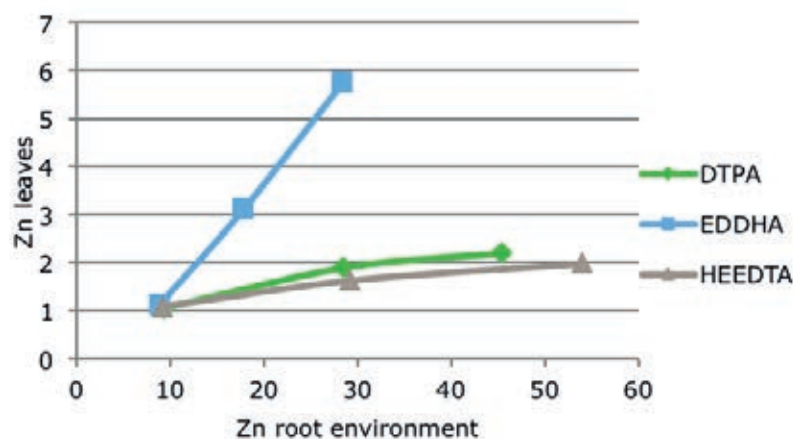
De genoemde chelaten zijn bekend, Rexene is een handelsnaam voor een product dat EDDHAMA bevat, afkomstig van Rexolin in Zweden. Aan Fe-chelaat werden equivalente hoeveelheden overeenkomende met 9 mmol l⁻¹ Fe aan de voedingsoplossing gebruikt voor het hydroponics systeem toegediend en aan de grond 9 mmol kg⁻¹ grond.

Het is opvallend dat het niveau van de opbrengst in beide proeven gelijke volgorde vertoont; dit is min of meer ook het geval voor de Fe gehalten in het gewas. Bij de hydroponics zijn de Mn en Zn gehalten bij gebruik van de chelaten doorgaans lager dan van de controle, maar bij DTPA is dit voor Zn niet het geval. Cu werd niet beïnvloed. Bij de teelt in grond werden de Mn en de Cu opname door het gebruik van DTPA het sterkst gereduceerd. EDDHA en Rexene reduceerden Zn in het gewas. De grote verschillen die Wallace aangaf tussen hydroponics en grond voor de opname van spoorelementen doen zich hier dus niet voor. Hierbij kan echter ook de vraag worden gesteld wat het verschil is tussen hydroponics en grond. In het hydroponics systeem was kwartszand aanwezig en de grond was zeer arm aan organische stof. Beide systemen bevatten dus een substraat. Opvallend is dat de Fe opname zeker niet parallel loopt met de stabiliteit van de Fe-chelaat verbindingen. In het onderzoek van Lucena *et al.* (1987) waren in de bodemoplossing grote verschillen tussen de bezetting van het chelaat door de metalen Fe, Mn, Cu en Zn. De bezetting door Fe was direct (3uur) na de toevoeging voor EDTA 18%, voor DTPA 40%, voor EDDHA 100% en voor Rexene 30%. Na 43 dagen waren deze percentages respectievelijk 1, 15, 20 en 10%. Voor Zn en Cu werden bij EDTA, EDDHA en Rexene in de bodemoplossing maximaal slechts enkele procenten als complex gevonden, terwijl dit voor Mn bij deze chelaten nihil was. Bij DTPA werden nog de hoogste percentages Me-chelaat gevonden. Zie hiervoor Figuur 7.5. Het onderzoek van Lucena, (1987, 1988) heeft voor rechtstreekse vergelijking toch enkele mankementen. Zo is in dit onderzoek de vergelijking getrokken tussen hydroponics en grond. Dit is niet geheel terecht, want in het hydroponics systeem was kwartszand aanwezig. Verder zijn de onderzoeken blijkbaar in verschillende jaren verricht, dus met verschillende groeiomstandigheden. Maar belangrijker zijn waarschijnlijk de meststof dosering en de methode van watergeven. In de dosering van de meststoffen is voor beide systemen 9 mmol l⁻¹ gegeven. Voor hydroponics per liter voedingsoplossing en voor grond per liter substraat (dus grond). De concentratie in de Bodemoplossing voor hydroponics is dus bij aanvang 9 mmol l⁻¹ geweest, maar bij de grond 4 tot 5 maal zo hoog, want in humusarme grond bevat onder teeltomstandigheden slechts 20 tot 25 volume procenten vocht. Daarom moet aan de uitkomsten van deze proef niet te veel waarde worden gehecht voor vergelijking. Niet voor beide proeven onderling en niet voor groter verband.



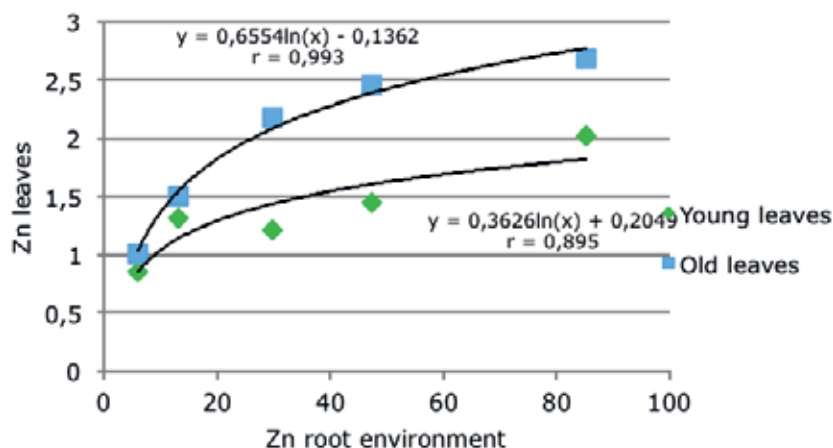
Figuur 7.5 Het percentage DTPA chelaat bezet met Fe, Mn, Cu en Zn in de bodemoplossing van een kalkrijke grond met het verloop van de tijd. Het percentage metaal/chelaat is uitgedrukt op het totaal toegediende chelaat. Resultaten van een pottenproef met gras als proefgewas (Lucena et al. 1987).

Hoewel Zn en Cu bij DTPA dus relatief in grote hoeveelheden in de bodemoplossing beschikbaar waren in vergelijking met de gehalten Zn en Cu bij de andere chelaten is er niet meer opgenomen. Zie hiervoor de gegevens van Tabel 7.9. Het was in deze proef dus niet uitsluitend de hoeveelheid van het spooorelement in de bodemoplossing wat de opname bepaalde. Blijkbaar spelen andere factoren nog een belangrijke rol. Door Voogt and Sonneveld, (2017) werden in inerte substraten goede verbanden gevonden tussen gehalten in het wortelmilieu en in de plant, die mogelijk een eerste aanzet geven voor een verklaring van de grote variatie in de resultaten op dit gebied. In een proef met verschillende chelaat soorten die voor de Fe voorziening worden gebruikt vonden zij een goede relatie tussen gehalten in het wortelmilieu en in de plant. Verschillen tussen chelaten traden vooral op voor het element Zn. In Figuur 7.6 is een voorbeeld gegeven voor de relatie tussen Zn gehalten in het wortelmilieu en in de plant.



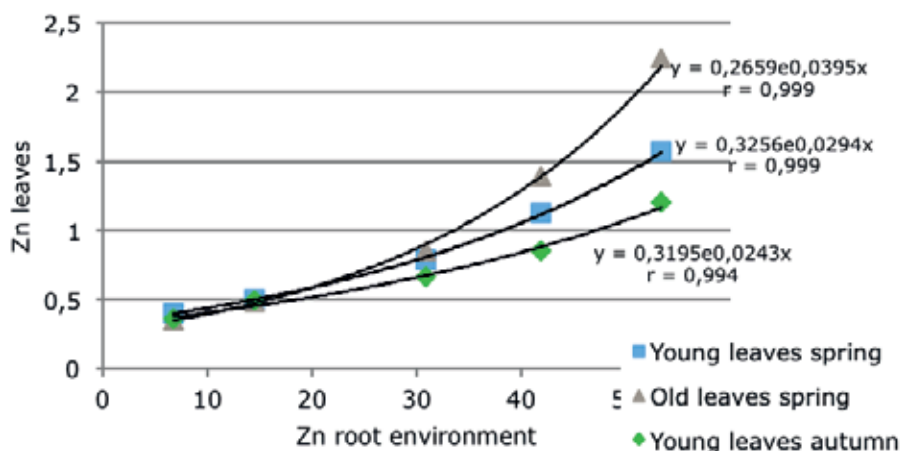
Figuur 7.6 Het verband tussen het Zn gehalte in het wortelmilieu ($\mu\text{mol l}^{-1}$) en in jong volwassen komkommer bladeren (mmol kg⁻¹ droge stof), zoals beïnvloed door verschillende chelaatsoorten gebruikt bij de Fe voorziening (Voogt and Sonneveld, 2017).

Zoals blijkt wordt Zn bij vergelijkbare gehalten in het wortelmilieu veel sneller opgenomen als EDDHA wordt gebruikt voor de Fe voorziening dan wanneer HEEDTA of DTPA hiervoor worden gebruikt. De oorzaak is waarschijnlijk het verschil in complexvorming van Zn met verschillende chelaten. Zn vormt niet spoedig complexen met EDDHA in het pH traject dat bij de teelt in inerte substraten gebruikelijk is, terwijl dit voor beide andere typen chelaat wel het geval kan zijn. Bij een dosering van ongeveer 10 $\mu\text{mol l}^{-1}$ is de opname bij alle chelaten ongeveer gelijk. De vergelijkingen zijn op te weinig waarnemingen gebaseerd om hierover duidelijke uitspraken te doen. Mogelijk speelt de aard van de vergelijkingen zoals ze doorgaans worden gevonden voor het verband tussen gehalten in wortelmilieu en gewas daarbij een rol. Veelal blijkt dit een convex model te zijn, zoals weergegeven in Figuur 7.7 Waarden beneden 10 $\mu\text{mol l}^{-1}$ in het wortelmilieu vallen dan in het hoge affiniteit gebied van de opname en mogelijk zijn de verschillen tussen de opname bij de verschillende chelaten in dat gebied gering.



Figuur 7.7 Het verband tussen het Zn gehalte in het wortelmilieu $\mu\text{mol l}^{-1}$ en het gehalte in komkommerbladeren in mmol kg^{-1} droge stof, teelt in inerte substraten. Gegevens Sonneveld en Voogt (2017).

De leeftijd van de bladeren speelt duidelijk een rol, maar het model van beide curves komen goed overeen en blijken in het lage gebied elkaar te naderen. Toch bleek niet onder alle omstandigheden een convex verband te ontstaan. In het onderzoek van Sonneveld en Voogt (on Press) werd bij gerbera bijvoorbeeld een concaaf verband gevonden, zoals getoond in Figuur 7.8.

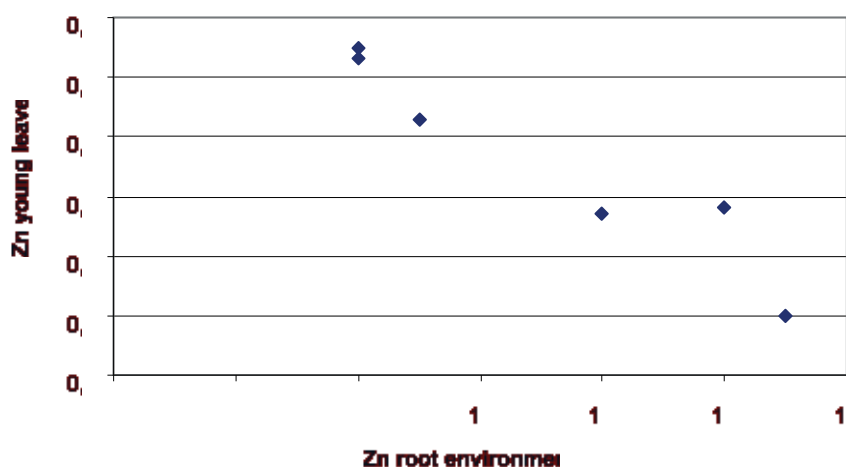


Figuur 7.8 Het verband tussen het Zn gehalte in het wortelmilieu $\mu\text{mol l}^{-1}$ en het gehalte in gerbera bladeren in mmol kg^{-1} droge stof, teelt in inerte substraten. Gegevens Sonneveld en Voogt (2017).

De oorzaak van dit afwijkende gedrag moet waarschijnlijk niet in het gewas worden gezocht, maar in de wijze van de chelaat dosering bij de Fe toediening. In de meeste proeven werd zoveel Fe-chelaat gedoseerd, dat het Fe gehalte in de voedingsoplossing in het wortelmilieu constant bleef. In de gerberaproef werd dit niet gedaan en daardoor werd vanzelfsprekend ook minder chelaat gegeven. Dit heeft het evenwicht tussen Zn en het chelaat, in dit geval DTPA, verstoord, waardoor relatief meer vrije Zn-ionen in oplossing bleven. Dit heeft de Zn opname gestimuleerd, zeker bij de hogere Zn doseringen, omdat daar relatief het gehalte aan vrije Zn^{2+} het hoogst moet zijn geweest.

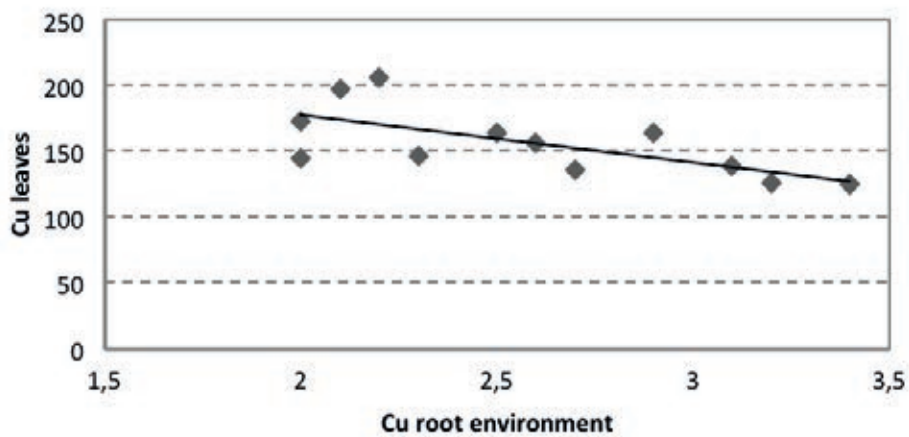
8 Contradictie oplosbaarheid en opname

Uit voorgaande paragraaf blijkt dus dat niet alles wat oplosbaar is een gelijke beschikbaarheid heeft voor de plant. Naast het verschil tussen de elementen en de selectiviteit van de plant, speelt ook de vorm waarin het betreffende element voorkomt in de oplossing een belangrijke rol. Dit blijkt vooral het geval te zijn met spoorelementen, omdat deze in oplossing vaak voorkomen als complex. Het meest bekend hierbij zijn dus de complexen met de kunstmatige bereide chelaten; verder zijn er ook organische verbindingen die met metalen gemakkelijk complexen vormen met soms zeer hoge stabiliteitsconstanten. Als gevolg van complexvorming worden de metalen minder beschikbaar voor opname, zie hierover de gegevens in het voorgaande hoofdstuk. In sommige situaties waarbij de opname van een bepaald spoorelement sterk negatief beïnvloed werd door complexvorming met kunstmatige chelaten, werden negatieve relaties gevonden tussen de concentratie in het wortelmilieu en de gehalten in de plant. Dergelijke relaties zijn het duidelijkste aangetroffen in proeven met recirculatie van het drainwater. Dat moet worden verklaard door het feit dat de opname van het betreffende spoorelement door toediening van het chelaat met de Fe-meststof de opname van het betreffende spoorelement sterk afremde. Dit werd veroorzaakt doordat het betreffende spoorelement in samenhang met de omstandigheden in het wortelmilieu voor een belangrijk deel aan het met de Fe-meststof toegediende chelaat werd gebonden, waardoor het betreffende spoorelement minder goed beschikbaar was voor opname door de plant. Door deze verminderde beschikbaarheid nam dus ook de opname door de plant af en als gevolg daarvan accumuleerde het betreffende spoorelement versterkt in het wortelmilieu. In de plant werd dan ook een verlaagd gehalte gevonden, terwijl in het wortelmilieu de concentratie juist was opgelopen. In de Figuren 8.1 en 8.2 zijn een tweetal voorbeelden opgenomen. Dergelijke situaties doen zich dus vooral voor bij systemen met hergebruik van drainwater, omdat in die teeltsystemen effecten van accumulatie het duidelijkste tot uiting komen.



Figuur 8.1 Een negatief verband tussen de Zn concentraties in de voedingsoplossing van steenwol matten ($\mu\text{mol l}^{-1}$) en de Zn concentraties van het jonge blad van rozen (mmol kg^{-1} droge stof). Gegevens Sonneveld en Voogt, (2009a).

De gegevens in Figuur 8.1 hebben betrekking op een proef met rozen waarin verschillende pH waarden werden gerealiseerd (Voogt en Sonneveld, 2009a), Fe-DTPA als Fe-meststof werd gebruikt en het drainwater werd hergebruikt. De veronderstelling is dat bij stijgende pH de Fe aan het DTPA complex in toenemende mate vervangen wordt door Zn. De Zn in die vorm is enerzijds moeilijk opneembaar voor het gewas en accumuleert daardoor anderzijds dus sterker in de voedingsoplossing in het wortelmilieu. Die accumulatie is sterker naarmate de opname bij oplopende pH meer wordt afgeremd door een verhoogde complexvorming van Zn. Op deze wijze ontstaat een "omgekeerde" relatie tussen de externe concentratie en die in de plant. De toediening van Zn in de proef bleef namelijk constant omdat het geen proeffactor was en met het drainwater ook niets werd afgevoerd.



Figuur 8.2 Het verband tussen de Cu concentratie in de voedingsoplossing in steenwolmatten ($\mu\text{mol l}^{-1}$) en het Cu gehalte in tomatenbladeren ($\mu\text{mol kg}^{-1}$ droge stof). Gegevens Sonneveld en Voogt, (2012).

Voor de gegevens in Figuur 8.2 kan een vergelijkbaar verhaal worden gehouden als bij Figuur 8.1, maar dan voor Cu dat werd complex vormde door toenemende hoeveelheden Fe-DTPA die werden toegediend in de proef. Meer DTPA leidt tot meer complexvorming door verschuiving van het evenwicht tussen DTPA en Cu waardoor de hoeveelheid vrije Cu ionen afneemt, c.q. de beschikbaarheid van Cu. Resultierend in een verminderde opname, maar een toenemende accumulatie.

9 Opname van chelaatcomplexen en natuurlijke organische verbindingen

Het doel van het gebruik van chelaten in de land- en tuinbouw is het verbeteren van de beschikbaarheid van Fe voor de plant. De theorie stelde aanvankelijk dat het Fe-ion afzonderlijk van het chelaatcomplex wordt opgenomen. Hoewel het dit complex doorgaans veel groter is dan het daaraan gekoppelde metaalion, blijkt dat het chelaat toch de plant kan binnendringen. Weliswaar wordt het in kleinere hoeveelheden in de plant gevonden dan het ion dat er aan gebonden is. Dit is reeds geconstateerd door Barber en Lee, (1974). Zij deden een experiment met afgesneden haverwortels gedurende 1 uur in oplossingen van uiteenlopende concentraties Mn-EDTA. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 9.1.

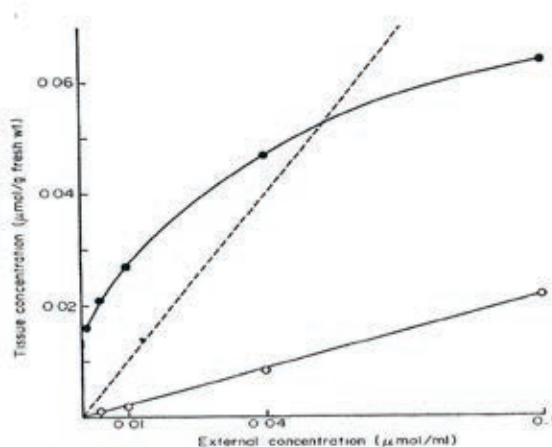


Fig. 4. Absorption during 1 h of manganese (●) and EDTA (○) by excised barley roots grown under sterile conditions together with the relationship which would have been observed if the concentration in the tissue was equal to that in the external solution (---).

Figuur 9.1 Resultaten van de opname van Mn en EDTA door wortels van haverplanten volgens Barber en Lee, (1974).

Uit de Figuur van Barber en Lee blijkt, dat de opname van Mn en EDTA verschillend verlopen. De opname van het Mn ion is kromlijinig, zoals vaak voor elementen in ion vorm wordt gevonden. Zie hiervoor bijvoorbeeld Sonneveld en De Bes, (1984) in een onderzoek met spoorelementen bij komkommer. Bij lage concentraties wordt de opname van Mn blijkbaar geactiveerd en bij hoge concentraties afgeremd ten opzichte van de externe concentratie. Dit is inherent aan een metabolische sturing. De opname van de EDTA verloopt echter linair, wat er op duidt dat het niet metabolisch wordt gestuurd. De concentratie in de plantenwortel is echter aanzienlijk lager dan op grond van de externe oplossing verwacht zou mogen worden. De opname aan EDTA was ruim 20% van de externe oplossing, zijnde de concentratie die maximaal verwacht zou mogen worden, wat correspondeert volgens Barber en Lee met de intercellulaire ruimte in de wortel. Het chelaat zou dus niet de plantencellen zelf binnendringen. Dit zegt overigens weinig, gezien de korte duur van het experiment. De bepaling van het opgenomen EDTA vond plaats door middel van ^{14}C gelabeld EDTA, wat mogelijk discutabel zou zijn met het oog op de opname van afbraakproducten van dit chelaat, die een rol zouden kunnen spelen, doordat ze ook opgenomen kunnen worden. Barber en Lee wijzen daar zelf ook op. Gezien echter de korte duur van het experiment van één uur, mag dit mogelijk verwaarloosd worden. Belangrijk daarbij is wel of de omstandigheden voor afbraak aanwezig waren, zoals toetreding van licht.

Vadas *et al.* (2007) deden experimenten met sla als proefgewas gedurende 11 dagen in voedingsoplossingen met EDTA of DTPA als chelaat. Het chelaat in de plant werd bepaald via de HPLC methode, wat meer zekerheid geeft dat gevonden resultaten ook echt betrekking hebben op het chelaat dat werd gebruikt en niet op afbraakproducten. De resultaten zijn samengevat in Tabel 9.1.

Tabel 9.1

Gemiddelde EDTA en DTPA concentraties in planteweefsels weefsels (mmol.kg⁻¹ droge stof) bij een slateelt gedurende 11 dagen, (Vadas et al. 2007).

Chelaat type	Wortels	Oud blad	Jong blad
EDTA	0.029 ¹	0.015	0.048 ²
DTPA	0.045 ¹	0.005	0.009 ²

1 P < 0.05; 2 P = 0.06

Uit de resultaten van Vadas et al. (2007) blijkt dat het chelaat als volledig complex wordt opgenomen. In dit experiment is dus niet vastgesteld of ook eventuele afbraakproducten zijn opgenomen. De verschillen zijn weinig betrouwbaar, wat veroorzaakt wordt door een grote spreiding in het materiaal en een gering aantal herhalingen (n = 3). De concentratie EDTA en DTPA in de externe voedingsoplossing was ongeveer 17 µmol l⁻¹. De concentratie in de plant zijn op het droge-stofgehalte uitgedrukt. Als een DS-gehalte van 5% wordt aangehouden dan kan worden omgerekend naar plantensap concentraties door te vermenigvuldigen met 5/95 = 0.053. Dit betekent dus dat de concentraties in het plantensap ongeveer variëren tussen 0.265 en 2.544 µmol l⁻¹, wat aanzienlijk lager is dan de externe concentratie, maar ook lager blijft dan de ruim 20% van de intercellulaire ruimte die Barber en Lee noemen. Dit betekent, dat ook hier geen aanwijzingen zijn dat de chelaten de plantencel binnendringen. Overigens moet hierbij worden opgemerkt dat op deze wijze ook geen feitelijk bewijs wordt geleverd dat het chelaat de plantencel niet binnendringt.

Wallace, (1971c) deed onderzoek naar de opname van Fe en DTPA bij bush beans met behulp van isotopen meting in de plant. De planten werden gedurende 25 dagen geteeld in voedingsoplossing waaraan een hoeveelheid Fe-DTPA was toegediend overeenkomende met 5 en 20 mg Fe per liter, respectievelijk 89 en 358 µmol l⁻¹. De Fe-DTPA was bereid met ⁵⁹Fe en ¹⁴C en de metingen werden uitgevoerd in verschillende plantendelen. De resultaten zijn samengevat in Tabel 9.2.

Tabel 9.2

Fe en DTPA in de plantedelen van bush beans uitgedrukt op de droge stof (mmol kg⁻¹) bij toediening van verschillende hoeveelheden Fe-DTPA. De verhouding Fe/DTPA betreft mol/mol verhoudingen. Gegevens Wallace, (1971c).

Plantedelen	DTPA	Fe	Fe/DTPA
89 µmol l ⁻¹			
Jong blad	0.705	3.19	4.52
Oud blad	0.597	3.35	5.61
Stengel	0.173	1.89	10.92
Peulen en bloemen	0.165	2.94	17.82
358 µmol l ⁻¹			
Jong blad	1.88	5.99	3.19
Oud blad	1.85	4.25	2.30
Stengel	0.491	1.78	3.63
Peulen en bloemen	0.363	2.70	7.44

Het chelaat wordt terug gevonden in alle plantedelen, in de bladeren in hogere concentraties dan in stengel en vruchten. Bij de hoge concentratie neemt het chelaat relatief sterker toe dan het Fe in vergelijking met de gehalten bij de lage concentratie. De Fe/DTPA mol/mol verhoudingen nemen daardoor ook af bij de hoge concentratie.

In dezelfde publicatie van Wallace, (1971c) wordt een onderzoek vermeld met Fe-EDDHA, toegediend in een concentratie van 100 $\mu\text{mol l}^{-1}$. Het gewas sojabonen werd geteeld bij pH waarden van 4, 6 en 8. De opname van Fe nam af met toename van de pH, terwijl de EDDHA niet door de pH werd beïnvloed. De verhouding mol Fe/mol EDDHA voor de gehele plant nam daardoor af van 236 bij pH 4 tot 47 bij pH 8. Vergelijking met de voorgaande gegevens lijkt niet mogelijk, want in de proef met EDDHA werden ook de wortels in de analyse opgenomen, was de duur van de proef slechts één dag en bovendien betrof het een ander gewas.

Ook natuurlijke organische verbindingen kunnen door de plant worden opgenomen. Hierbij worden de fulvic acids gemakkelijker opgenomen dan de humic acids, wat zal samenhangen met het verschil in molecuulgewicht (Vaughan, 1986). Ook Chen en Aviad, (1990) melden opname van organische zuren door de plant. Verbindingen van laag molecuulair gewicht worden gemakkelijker opgenomen dan die met een hoger molecuulgewicht. Om de plantengroei te beïnvloeden is het niet nodig dat de organische complexen worden opgenomen. Bovendien kunnen de omstandigheden in de wortelomgeving van belang zijn op het effect. Dit wordt bijvoorbeeld duidelijk aangetoond in het onderzoek van Jones, (1998). In zijn studie waarin veel aandacht wordt besteed aan de effecten van melate, oxalate en citrate laat hij zien dat de pH van grote invloed is op de complexvorming van deze verbindingen met Fe^{3+} . Complex vorming heeft alleen plaats bij melate bij een $\text{pH} < 4$. Voor oxalate geldt dat complexvorming plaats heeft voor vrijwel 100% tot pH 5. Daarna neemt het snel af tot 0% bij pH 7. Voor citrate geldt dat het tot pH 6.5 voor 100% complexen met Fe^{3+} vormt en daarna snel afneemt tot 0% bij pH 8. Het zal duidelijk zijn dat het effect van deze verbindingen in de rhizosfeer afhankelijk kunnen zijn van de pH. Positieve effecten kunnen ook optreden door detoxificatie van bijvoorbeeld Al. Door complexvorming met dit metaal, kan de opname van Al vertraagd worden en op deze wijze het schadelijke effect van de opname verminderen. Ook dit effect speelt zich af buiten de plant en is opname van een daarvoor werkzaam organisch complex niet nodig.

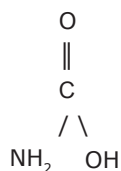
10 Afbraak van chelaat complexen

Chelaten die worden toegediend in land- en tuinbouw worden niet altijd volledig teruggevonden in de bodem- of de substraatoplossing. Drie processen kunnen daarbij een belangrijke rol spelen. Norvell, (1991) geeft daarvan een goed overzicht:

- Adsorptie.
- Biologische afbraak.
- Fotochemische afbraak.

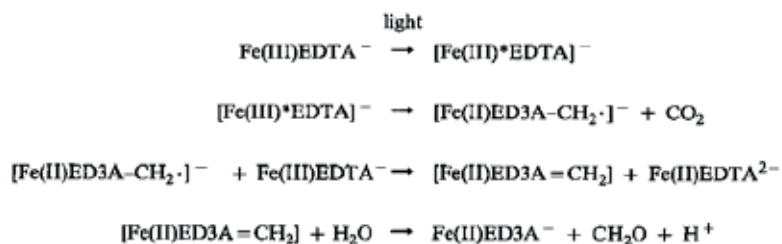
Bij adsorptie spelen een groot aantal factoren een rol, zoals het type chelaat, het metaal dat er aan gehecht is, de pH, de tijd, de zoutconcentratie en de grondsoort. Gevallen waarbij 50% van het toegediende chelaat wordt geadsorbeerd zijn geen zeldzaamheid. EDDHA is klaarblijkelijk minder gevoelig voor adsorptie dan andere chelaten.

Ook bij biologische afbraak spelen een groot aantal factoren een rol, waarvan het type chelaat een belangrijke is, maar ook de zuurstofvoorziening en de temperatuur zijn van invloed. Onderzoek naar biologische afbraak is aanvankelijk sterk gericht geweest op NTA, omdat dit chelaat op grote schaal gebruikt werd in de industrie. De uiteindelijke restproducten bij biologische afbraak zijn CO₂, H₂O en anorganische zouten. Voor NTA is wel gevonden dat het in 10 dagen volledig was afgebroken; als minerale rest werd dan een hoeveelheid NH₄ gevonden equivalent met de hoeveelheid chelaat die was afgebroken. In afvalwater kan het proces ook anaeroob verlopen, maar dan wordt vaak zuurstof onttrokken aan de aanwezige NO₃. Voor de snelheid van de biologische afbraak is vaak ook het metaal dat aan het chelaat is gehecht belangrijk. EDTA wordt niet onder anaerobe omstandigheden afgebroken. Indien gehecht aan een metaal, dan gebeurt dit wel. Hoewel Ni-EDTA langzamer dan aan ander metaal gebonden EDTA werd afgebroken. Als afbraakproducten worden genoemd bij biologischeafbraak van EDTA: Ethylenedinitrilotriacetic acid (ED3A), Ethylenediamine-N N'-diacetic acid (EDDA), Ethylenediaminemonoacetic acid (EDMA) en glycine. De eerste drie verbindingen zijn verwant aan NTA, waarvan verwacht mag worden dat ze ontleden zoals hiervoor beschreven is. Glycine is een aminozuur wat in de natuur vrij voorkomt en ook door de plant gevormd wordt. De structuurformule is als volgt.



Voor andere chelaten is minder bekend over het afbraakproces. Het is bijvoorbeeld wel bekend dat de afbraakproducten van DTPA nog in staat waren met Fe complexen te vormen.

Fotodegradatie vindt plaats onder invloed van het licht. Indien aan Fe gebonden, dan zijn chelaten daarvoor het meest gevoelig, maar ook als ze gebonden zijn aan andere metalen zal afbraak plaats vinden. In het fotochemisch afbraakproces van EDTA komt formaline voor. Als chemische reactie geeft Norvell, (1991) het volgende, wat hij ontleend heeft aan Natarajan and Endicott, (1975) en Carey and Langfort, (1973).



De samenstelling van de ED3A groep is al toegelicht en de CH₂O is de formaline die wordt gevormd. Deze verbinding is weinig stabiel in waterig milieu, maar kan voor de plant toch een bezwaar vormen als er een systematische aanmaak van is, ook al is dit in een lage concentratie.

Het is dus al langer bekend dat de in de tuinbouw gebruikelijke chelaat complexen worden afgebroken onder invloed van factoren zoals de biologische activiteit en licht. Toch is aan dit proces aanvankelijk weinig aandacht besteed. Momenteel krijgt het echter hernieuwde aandacht. In de eerste plaats met het oog op de mobiliteit van zware metalen, maar ook in verband met het telen van vooral consumptie gewassen in substraten. In verband daarmee is het van belang te weten welke stoffen gevormd en eventueel door de plant opgenomen kunnen worden. Verder kan worden gedacht aan afbraak producten die bij teelten in substraat in het wortelmilieu accumuleren en groei remmend werken. Vooral bij systemen waarin het drainwater wordt hergebruikt zou dat eerder een rol kunnen spelen dan in systemen met een vrije drain.

In het kort enkele resultaten van recent onderzoek. Vadas *et al.* (2007) constateerde dat in een oplossing met pH 6.0 in een kas, waarschijnlijk met plastic bedekking, bij blootstelling aan natuurlijk zonlicht bij 24 °C gedurende één uur 80% van de EDTA en DTPA was afgebroken. Ook ontsmetting van voedingsoplossingen door UV straling en chemische oxidatie verhoogde de afbraak van chelaten, zoals door diverse onderzoekers is gevonden. Zie hierover de samenvatting in sectie 10.10 bij Sonneveld en Voogt, (2009). Zij vonden in de literatuur dat door ontsmetting van voedingsoplossingen met UV bestraling de afbraak van EDTA en DTPA sterker was dan van EDDHA. De pH was ook van invloed; bij extreme waarden van 3.5 en 7.5 was de afbraak door UV bestraling sneller dan bij meer gangbare waarden tussen 4.5 en 6.0.

De algemene stabiliteit van verschillende chelaten in substraatsystemen onder praktijk omstandigheden is nagegaan door Sonneveld en Voogt, (1985). Bij een teelt van komkommers in steenwol en van tomaten in een NFT systeem werd de benodigde toediening van Fe-chelaten voor het op peil houden van het Fe niveau in het wortelmilieu vastgesteld en uitgedrukt op het toegediende water. Ook werd het verloop van het Fe gehalte in de voedingsoplossing in het wortelmilieu gevolgd door regelmatig het gehalte te bepalen. In Tabel 10.1 zijn de resultaten samengevat.

Tabel 10.1

Fe (chelaat) concentratie in het toegediende water in bij een komkommerteelt in steenwol en bij een tomatenteelt in NFT en de gemiddelde Fe gehalten in de voedingsoplossing in het wortelmilieu (Sonneveld en Voogt, 1985). Concentraties in $\mu\text{mol l}^{-1}$.

Chelaten	Steenwol komkommer			NFT tomaat		
	Toed.	Wortelm.	Verh.	Toed.	Wortelm.	Verh.
EDTA	11	16	1.5	15	65	4.3
HEEDTA	17	8	0.5	22	49	2.2
DTPA	12	12	1.0	17	62	3.6
EDDHA	9	18	2.0	12	78	6.5

Uit de resultaten van Tabel 10.1 blijkt duidelijk het verschil in stabiliteit van de Fe-chelaten en vanzelfsprekend ook de effectiviteit bij niet (steenwol) en wel recirculeren (NFT) van het drainwater. In vergelijking met een open systeem dus met een vrije drainafvoer bij steenwol wordt het Fe-chelaat veel effectiever gebruikt in een gesloten systeem als NFT. In het gesloten systeem is de verhouding tussen het gehalte in het wortelmilieu en de toediening ongeveer driemaal zo hoog als in het open systeem. Ook blijkt HEEDTA het minst stabiel en verder geldt $\text{DTPA} < \text{EDTA} < \text{EDDHA}$. In dit onderzoek is niet vast te stellen wat onder praktijkomstandigheden de grootste rol speelt bij de afbraak, biologische afbraak of toetreding van licht. Het meest voor de hand liggend is de biologische afbraak, maar het is natuurlijk niet uitgesloten dat ook enig effect van licht aanwezig is. Toetreding van licht is bijvoorbeeld mogelijk bij de uitloop van drainwater of in het circulatie bassin. Verder moet natuurlijk onder teeltomstandigheden ook rekening worden gehouden met effecten van opname van chelaten. Ook kan complexatie met andere metalen dan Fe een rol spelen. Het Fe kan door andere metalen zoals Zn en Cu van het chelaat worden verdreven en wordt dan niet langer als "chelaat" geïndiceerd. Als zodanig is de Fe bepaling geen goede indicator voor de chelaat concentratie.

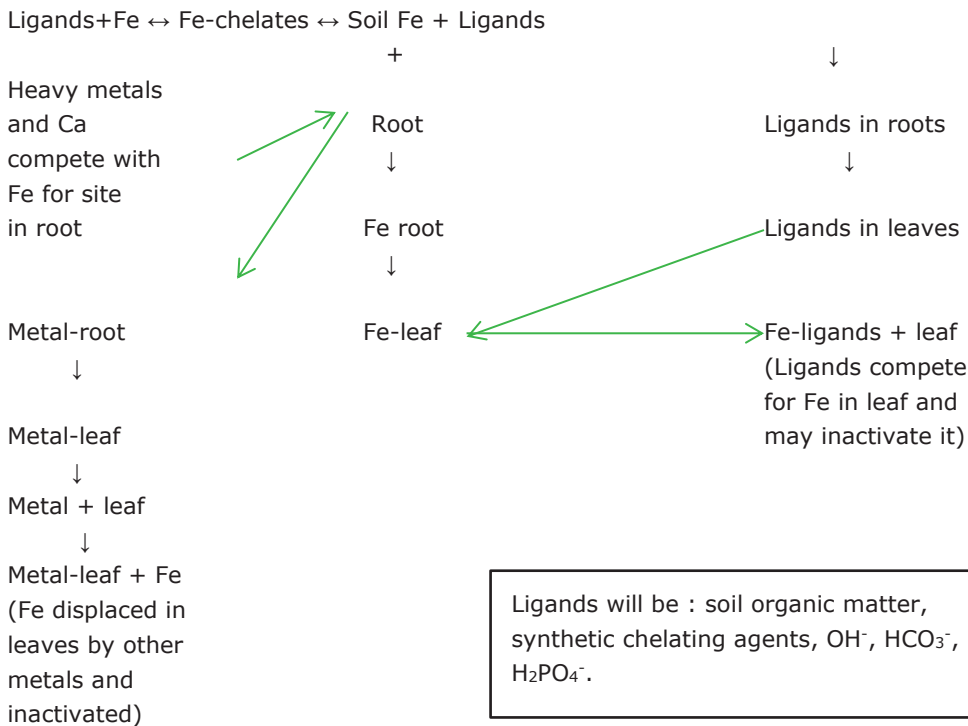
Bij afvalwater zuivering werden geen biologische of fysisch chemische afbraak van EDTA gevonden, de EDTA gegeven als Fe-EDTA werd echter in combinatie met blootstelling aan daglicht vrijwel volledig afgebroken, maar EDTA complexen met andere metalen bleken fotopersistent (Nowack en Baumann, 1998). Ook (Nortemann, 1999) constateerde dat EDTA niet biologisch of fysisch chemisch werd afgebroken bij drinkwaterbereiding en bij reguliere afvalwater zuivering. Afbraak in afvalwater vond wel plaats in combinatie met speciaal bereide bacterie cultures. Afbraakproducten van EDTA die werden gevonden in een laboratorium experiment in een agar oplossing waren glyoxylic acid $[\text{OCHCO}_2\text{H}]$ en formaldehyde $[\text{CH}_2\text{O}]$. Beide verbinding zijn toxisch is voor planten (Hangarter en Stasinopoulos, 1991).

Schenkeveld *et al.* (2012) deed onderzoek naar biologische afbraak van Fe-EDDHA in kalkrijke grond in een incubatieproef. In dit onderzoek werden effecten van sterilisatie van de grond, het al of niet toedienen van Fe-EDDHA, de bewaarcondities en de tijdsduur vergeleken. Het steriliseren van de grond met gammastralen werd voor het toedienen van de Fe-meststof uitgevoerd om effect daarvan op de afbraak te voorkomen. Aan de grond werd een hoeveelheid Fe-EDDHA toegediend die overeenkwam met een concentratie van $128 \mu\text{mol l}^{-1}$ (7.18 mg l^{-1}) in de bodemoplossing. Zonder Fe toediening was de concentratie Fe in de bodemoplossing beneden de detectiegrens en met Fe-EDDHA één dag na de toediening $45 \mu\text{mol l}^{-1}$ (2.53 mg l^{-1}). Deze sterke afname direct na de toediening werd toegeschreven aan adsorptie. Een verdere daling van de Fe-EDDHA concentratie na 28 dagen naar $29 \mu\text{mol l}^{-1}$ was vooral een gevolg van een daling van de meso o,o-Fe-EDDHA, die niet werd beïnvloed door de sterilisatie. In de conclusies wordt gesteld dat deze afname dus niet toegeschreven kan worden aan biologische afbraak, maar aan een ander nog niet geïdentificeerd proces. Voor de verschillende vormen van EDDHA zie de paragraaf over complex vorming van kunstmatig bereide chelaten (hoofdstuk 4).

11 Effecten van chelaten

11.1 Effect op opname

Chelaten kunnen de opname van voedingsstoffen op diverse wijze beïnvloeden. Wallace, (1971a) geeft in een overzicht daarvan verschillende mogelijkheden, samengevat in het volgende schema:



De functie van chelaat in de grond (Bodemoplossing) moet vooral worden gezien als een oplosmiddel, waardoor het Fe gemakkelijker naar de wortel wordt getransporteerd. Het kan in de grond echter worden vervangen door andere metalen. Eenmaal bij de wortel aangekomen kunnen het Fe en het chelaat afzonderlijk of gecombineerd worden opgenomen. Eenmaal in de wortel aangekomen heeft het chelaat ook daar te maken met concurrentie van andere metalen en dat is ook het geval als het in de bladeren arriveert. Het is dan min of meer inactief voor Fe. Het uiteindelijke doel echter is niet het Fe-chelaat in de plant te hebben, maar inbouw van het Fe door de plant op de juiste plaats via het metabolisme. Dat betekent dus dat de affiniteit van de verbindingen in de plant waar het Fe nodig is in de plant sterker moet zijn dan die van het chelaat.

Wallace geeft als mogelijkheden in de relatie Fe \leftrightarrow chelaat de volgende opsomming:

- Soms komt Fe chlorose voor in planten die meer Fe bevatten in hun bladeren dan planten die geen Fe gebrek vertonen. In zulke gevallen is de binding van Fe aan ligands sterker dan de biologisch vereiste vorm.
- Er is een competitie tussen wortels en chelaterende verbindingen voor Fe. Daarom kunnen synthetische chelaten Fe-gebrek veroorzaken.
- Mn-gebrek en verminderde Mn opname kunnen veroorzaakt worden door Fe-chelaat en door bekalking.
- Mn-opname kan verminderd worden door Fe.
- P is een factor bij het optreden van Fe-gebrek.
- Chlorose door zware metalen houdt verband met de stabiliteitsconstanten van de zware metalen. Ze concurreren met Fe in de volgorde daarvan.
- HCO₃⁻ wordt opgenomen door planten en daarbij opgenomen in het metabolisme of accumuleert in de plant.
- Hoge Ca evenals hoge P gehalten in de plant kunnen Fe inactiveren in planten.
- Ca kan de opname van Fe verminderen.

- Als Fe-EDDHA wordt toegediend als Fe vorm kunnen HCO_3^- en P beide concurreren met de Fe-opname door de plant. Als de veronderstelling kan worden gemaakt dat Fe wordt gescheiden van de EDDHA alvorens het wordt opgenomen, en daar zijn veel aanwijzingen voor, dan kunnen HCO_3^- en P optreden als ongeïdentificeerde chelating agents, die concurreren met de ligands aan het worteloppervlak voor de opname van Fe. In feite zijn dan een viertal concurrenten voor Fe aan het worteloppervlak aanwezig, namelijk: de wortels zelf, HCO_3^- , P, en EDDHA.
- "Wheatland milo" die erg gevoelig is voor Fe-chlorose heeft het vermogen meer Cu en Mn op te nemen dan de soorten die minder gevoelig zijn. Deze elementen concurreerden met Fe voor chelatering. Wheatland milo was daardoor niet in staat Fe op te nemen van chelaten.
- Fe gebonden aan chelaat is minder beschikbaar voor planten geteeld in oplossingen met een hoge pH dan in oplossingen met een lage pH, omdat (of ondanks dat) Fe chelaten stabiel zijn bij hoge pH dan bij lage pH. HCO_3^- aan wortels toegediend verminderen het transport naar de bladeren. Beide effecten zijn waarschijnlijk het gevolg van affiniteit van OH^- en HCO_3^- als ligands voor Fe.
- Planten die gevoelig zijn voor Fe-gebrek worden genoemd als gevoelig voor Al vergiftiging. Ook dit heeft te maken met competitie bij complexvorming.
- Een van de meest opvallende argumenten voor competitie in complexvorming tussen chelaten en metalen is de demonstratie dat voor Fe zelf een voorkeur onder verschillende enzym systemen bestaat, omdat het afhankelijk is van de stabiliteitsconstanten van diverse Fe-verbindingen.

Wallace voorziet de stellingen zoals vermeld ruim van literatuurverwijzingen, welke we niet hebben overgenomen, maar die natuurlijk wel in zijn publicatie beschikbaar zijn. De hier genoemde publicatie is gericht op teelt in grond met een hoge pH (lime-induced), maar veel van de genoemde effecten gelden ook onder andere teelt omstandigheden.

Niet alle door Wallace, (1971a) vermelde effecten zijn overgenomen, maar alleen die welke voor onze teeltomstandigheden het meest relevant leken. Verder kunnen sommige van zijn stellingen intussen zijn achterhaald of een andere verklaring hebben gekregen en daarom niet zijn vermeld.

Het Fe-gehalte in de plant is meestal geen duidelijke indicator voor het verklaren van Fe gebrek verschijnselen, zoals al eerder is opgemerkt in hoofdstuk 7. Uit onderzoek is duidelijk geworden dat het vooral de activiteit van het Fe in de plant is wat belangrijk is. Hierbij moet wel worden opgemerkt dat deze activiteit nog niet duidelijk gedefinieerd is. Het is echter denkbaar dat bij gebruik van Fe-chelaten het opgenomen complex de "activiteit" van het Fe in de plant beïnvloedt. Soms wijzen resultaten van proeven met toediening van Fe chelaat in deze richting. Een voorbeeld hiervan is een proef met potchrysanten van Smilde, (1975). In deze proef wordt de chlorose verminderd door toediening van Fe-chelaat (35 $\mu\text{mol l}^{-1}$ veenmos veen), zonder dat het Fe-gehalte in de plant wordt verhoogd. In Tabel 11.1 zijn resultaten uit deze proef samengevat.

Tabel 11.1

Fe-gehalten (mmol kg⁻¹ ds) en chlorose cijfers van verschillende cv potchrysanthen bij uiteenlopende pH et al. of niet toediening van Fe-chelaat. Het substraat was veenmos veen en de Fe-toediening was 35 µmol l⁻¹ substraat. Gegevens Smilde, (1975).

pH	Cultivars					
	Mandalay		Princess Anne		Neptune	
	Fe blad	Index1	Fe blad	Index	Fe blad	Index
Geen Fe toediening						
4.9	3.9	10.0	4.7	10.0	5.3	10.0
6.0	3.6	9.3	4.6	9.3	5.3	10.0
6.5	3.4	7.0	4.5	8.3	5.1	9.7
Wel Fe toediening						
4.9	4.6	10.0	5.6	10.0	6.1	10.0
6.0	3.5	10.0	4.4	10.0	5.7	10.0
6.5	3.4	10.0	4.0	10.0	5.3	10.0

1 Chlorose index: 10-donker groen, 1-geel

Het toedienen van de Fe heeft duidelijk de chlorose opgeheven, die in de behandelingen zonder Fe-toediening optrad. Dit is echter gebeurd zonder verhoging van het Fe-gehalte in het blad. Bij lage pH (4.9) als zonder Fe-toediening geen chlorose optreedt, blijkt het Fe-gehalte in het blad wel te worden verhoogd door de Fe-gift. Bij hogere pH kan de plant blijkbaar het van nature aangeboden Fe niet opnemen, maar wordt mogelijk wel de "activiteit" in de plant verhoogd. Dit kan gevoeglijk samenhangen met het opgenomen chelaat. Vergelijkbare ervaringen zijn opgedaan met komkommer als proefgewas (Sonneveld en Voogt, 2012). Bij dit gewas werd ondanks een verlaging van het Fe-gehalte in het blad bij toediening van meer Fe-DTPA toch vermindering van de chlorose gevonden.

Toediening van chelaat kan toxische effecten geven. Dit werd bijvoorbeeld gevonden door Grčman, (2001) door toediening van EDTA in potten gevuld met grond bij chinese kool en vooral klaver; groeiremming en necrose vooral in het oudere blad. De exorbitante doseringen tot 10 mmol kg⁻¹ grond zijn niet gangbaar. Sonneveld, (1970) deed een experiment met sla in potproeven met doseringen van Fe EDDHA , 9 en 90 µmol kg⁻¹ grond in verband met de Mn-opname op een gestoomde grond met een pH van 7.1. Bij 9 µmol kg⁻¹ werd een geringe groeiverbetering gevonden van ongeveer 10%, maar bij 90 µmol kg⁻¹ kleurde het gewas zeer donker en trad een groeiremming op van ongeveer 20% ten opzichte van de controle. Het Mn-gehalte in het gewas werd sterk gereduceerd van 11.4 naar 4.0 en 2.3 mmol kg⁻¹ voor de respectieve doseringen.

In een onderzoek (Sonneveld en Voogt, 2015) met komkommer geteeld in steenwol met DTPA en EDDHA als chelates in combinatie met twee pH en twee Zn niveau in de voedingsoplossing in het wortelmilieu werden duidelijke verschillen in necrose gevonden die samengingen met het type chelaat dat gebruikt werd. De resultaten zijn samengevat in Tabel 11.2.

Tabel 11.2

Toegediend Zn- en Fe-meststof, Zn en Fe gehalten in het wortelmilieu en beoordelingscijfers voor chlorose en necrose in komkommerplanten geteeld in steenwol met hergebruik van het drainwater. 0 – geen chlorose of necrose, en 10 – ernstige symptomen (Sonneveld and Voogt, 2015).

Behandelingen Chelaat, Zn, pH	Toegediend ZnSO ₄ *	Toegediend FeChelaat*	Zn wortelmilieu	Fe wortelmilieu	Cijfer chlorose	Cijfer necrose
DTPA 5 5	7.0	9.3	3.8	29.8	6.6	1.5
DTPA 50 5	25.8	13.9	52.6	29.1	7.1	0.8
DTPA 5 6.5	6.2	10.1	5.1	28.8	7.6	8.2
DTPA 50 6.5	24.8	16.2	49.8	23.4	7.2	6.5
DTPA 50 7	23.6	18.3	56.8	24.1	6.1	7.8
EDDHA 5 5	7.5	11.3	4.5	30.0	7.4	0
EDDHA 50 5	37.4	12.1	40.7	30.9	8.2	0
EDDHA 5 6.5	9.3	12.7	3.0	26.2	7.4	1.8
EDDHA 50 6.5	86.5	13.8	22.8	32.6	7.6	0.2

*Uitgedrukt in $\mu\text{mol l}^{-1}$ verbruikt water

De toegediende hoeveelheid meststoffen is uitgedrukt op het waterverbruik. Dit was echter min of meer gelijk voor alle behandelingen en was gemiddeld 306 l m^{-2} .

Het Zn verbruik bij Fe-DTPA toediening is alleen afhankelijk van de gewenste Zn niveau in het wortelmilieu.

Bij gebruik van Fe-EDDHA is het Zn verbruik hoger, speciaal bij de hoge niveaus in het wortelmilieu; vooral bij de hoge pH. Dit hogere verbruik bij EDDHA was wel terug te vinden in hogere Zn-gehalten in de bladeren. Het extra hoge verbruik bij EDDHA 50 Zn 6.5 pH wordt er echter niet door verklaard. Waarschijnlijk dat dit eerder te maken heeft met precipitatie in het wortelmilieu. Het is bekend dat Zn met orthofosfaat verbindingen een lage oplosbaarheid hebben en er bijvoorbeeld $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ of ZnNH_4PO_4 gevormd kan worden (Olsen, 1972; Mortvedt, 1991). Dit vindt vooral plaats bij hogere pH waarden, richting 7.5-8.0 maar ook silicaat en carbonaat kunnen daarbij een rol spelen. Nu kwamen in de betreffende proef waarvan de resultaten vermeld zijn in Tabel 11.2 geen dergelijk hoge pH waarden in het wortelmilieu voor. Meestal lagen de gemeten waarden in deze proef gemiddeld zelfs beneden de vermelde streefwaarden. Zie hiervoor de gegevens in het proefverslag (Sonneveld en Voogt, 2015). Hierbij dient echter bedacht te worden dat dit waarden zijn die betrekking hebben op metingen in at random genomen monsters (bulk bemonstering). In een weinig gebufferd system als het wortelmilieu bij teelten in steenwol kunnen de variaties van plaats tot plaats vrij groot zijn (Sonneveld en Voogt, 2001). Daarbij zou dan ook nog rekening gehouden moeten worden met de variatie van de pH in de rhizosfeer zoals dat bij teelten in grond vaak wordt gevonden. Ook daarbij worden grote verschillen gemeten (Junk, 1987). Helaas beschikken we niet over dergelijke metingen bij teelten in steenwol. Een en ander geeft aan, dat bij een gemiddeld gemeten pH waarde in een bulkmonster gemakkelijk plaatselijke waarden van 1 of 2 eenheden lager of hoger kunnen worden aangetroffen. Bij behandeling EDDHA 50-Zn 6.5-pH streefwaarden werd een gemiddelde pH van 6.2 gemeten in het wortelmilieu bij bulk bemonstering. Plaatselijke waarden tussen 7 en 8 kunnen dus realistisch zijn en duiden op de mogelijkheid van de vorming van neerslag van zink met orthofosfaat.

Uit de gegevens van Tabel 11.2 is wel duidelijk dat necrose in hoofdzaak optreedt bij gebruik van DTPA als Fe-meststof en dan vooral bij hoge pH, met de neiging dat het bij hoge Zn-toediening wat minder is. Bij EDDHA gebruik treedt ook wat necrose op bij hoge pH en ook daar de neiging dat het bij hoge Zn-toediening wat minder is.

11.2 Effect op schimmels

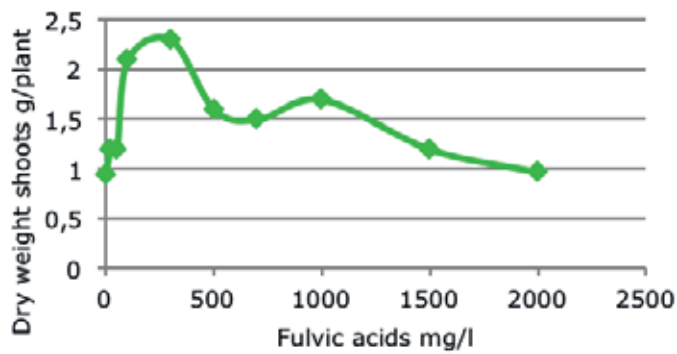
Een geheel ander effect van het gebruik van chelaten is de invloed daarvan op het optreden van schimmelziekten. Van Peer *et al.* (1990) constateerde dat door toevoeging van 100 μmol Fe in de voedingsoplossing bij anjers in steenwol de aantasting door *Fusarium oxysporum* f. sp. *dianthi* (Fod.) minder ernstig was als EDDHA als chelaat werd gebruikt dan wanneer DTPA als chelaat werd gebruikt. Diverse neven factoren speelden echter ook een rol. Zo bleek er een effect van het anjer ras en van bacterisatie met *Pseudomonas*. Door De Kreij en Paternotte, (1999) werd een vergelijkbaar onderzoek gedaan met de toediening van chelaat soorten in de voedingsoplossing bij chrysanten geteeld in aeroponics. De planten voor dit systeem waren bij de opkweek geworteld in rockwool cubes. Het onderzoek was gericht op het effect van het onderdrukken van de *Pythium* aantasting bij chrysanten. DTPA, HEDTA en EDDHA werden als chelaten voor de Fe voorziening vergeleken. Verder werden verschillen aangebracht door al of niet besmetting met *Pythium* en in rassenkeuze voor wat betreft groeikracht en gevoeligheid voor chlorose. De conclusies ten aanzien van de *Pythium* aantasting zijn niet duidelijk. Bij het sterkst groeiende ras trad geen bruinkleuring van de wortels op en bij beide andere rassen wel. Gemiddeld was dit het minst bij gebruik van Fe-DTPA, maar tussen al of niet besmetten met *Pythium* waren geen verschillen aanwezig. Het blijft dus de vraag of de besmetting aangeslagen is en of de bruinkleuring van de wortels door *Pythium* veroorzaakt is.

12 Effecten van natuurlijke organische verbindingen

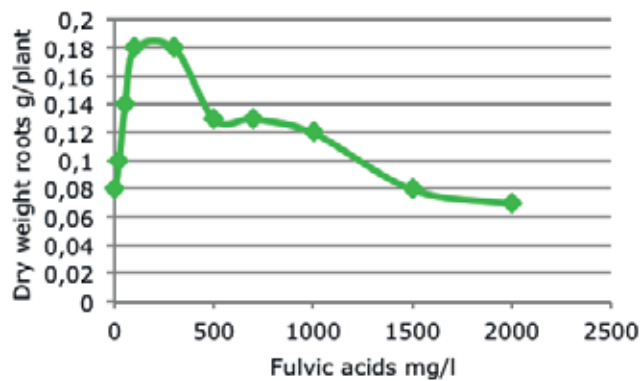
Evenals kunstmatig bereide chelaten worden ook natuurlijke organische verbindingen door de plant opgenomen. Hierbij worden meer fulvo zuren dan humus zuren geabsorbeerd, wat voortvloeit uit het lagere mol gewicht van eerstgenoemde verbindingen (Vaughan, 1986). De opgenomen organische verbindingen kunnen diverse processen in de plantengroei beïnvloeden. Door Vaughan, (1986) worden genoemd: de invloed op de fotosynthese, op de ademhaling, op de ontwikkeling van enzymen en op de vorming van ketens van organische zuren in de plant, waarbij niet specifiek vermeld is of dit remmende dan wel stimulerende effecten op deze processen zijn. Ook kan de opname van diverse minerale elementen worden beïnvloed, zo worden genoemd een bevordering van de P opname en een remming van de Cl en K opname. Remming van de K opname is ook gevonden door Sonneveld en Voogt, (2009) bij komkommer. Zij vonden echter naast een reductie van het K-gehalte in het blad een verhoging van de Ca-gehalte in het blad, terwijl Cl en P weinig of niet werden beïnvloed.

Alvorens verder wordt ingegaan op de opname van voedingselementen in relatie tot organische complexen is het goed eerst de uitdrukkingwijze van de voedingselementen op het gewas te bespreken. Voor gehalten aan voedingselementen is het gebruikelijk dit te doen in eenheden element per eenheid gewas. In deze verhandeling is dat steeds zoveel als mogelijk gebeurd door het in mol per kg droge stof te geven of daar naar om te rekenen. Voor het gewas wordt dus de droge-stof productie gebruikt als maat waaraan gerelateerd wordt. Ervaring leert dat dit de beste eenheid is voor interpretatie van gehalten aan minerale elementen; uitzonderingen daargelaten. Zo'n uitzondering is bijvoorbeeld gevonden voor kali, dat bij verschillen in droge-stof gehalte beter uitgedrukt kan worden op de hoeveelheid plantesap, voor een meer juiste interpretatie (Sonneveld and De Bes, 1988). In publicaties wordt echter ook wel uitgedrukt op voedingsopname per eenheid (teelt)oppervlak. Vooral in publicaties waarin gerapporteerd wordt over mineralenopname onder invloed van toediening van organische componenten aan gewassen. Dit kan echter tot misinterpretaties leiden. In Bijlage 1 is een voorbeeld uitgewerkt van een publicatie waarin gewerkt is met hoeveelheden per oppervlakte eenheid (Celic *et al.* 2010) of per plant, wat in feite op hetzelfde neerkomt. De groeiverbetering die in de publicatie van Celic *et al.* Beschreven wordt door bespuiting met humus zuren op het gewas geeft voor vrijwel alle voedingselementen een grotere opname per eenheid oppervlak. Dit is misleidend, want de grotere opname per eenheid oppervlak is veelal een direct gevolg van de groeiverbetering (volumevergroting van de plant). Waardoor die groeiverbetering is ontstaan blijft veelal echter onduidelijk, maar de uitdrukkingwijze suggereert sterk dat het de grotere voedingsopname is en dat is onjuist. Oorzaak en gevolg worden dan niet duidelijk onderscheiden. Er zal waarschijnlijk een andere eerste oorzaak zijn en die blijft onderbelicht. Zo zou het bijvoorbeeld mogelijk zijn dat, gezien de teeltomstandigheden, de Fe opname is in het bestaande systeem tekort is geschoten. Door bespuiting met humuszuren zou dit tekort gedeeltelijk of geheel opgeheven kunnen zijn, waardoor groeiverbetering optreedt. In tweede instantie treedt dan, als gevolg van de volumevergroting van het gewas (groei), een grotere voedingsopname op, wat nu eenmaal samenhangt met de groeiverbetering. Dat wordt duidelijk, als de gehalten op de droge stof worden uitgedrukt, dan valt een grotere voedingsopname goeddeels weg, omdat de gehalten aan voedingselementen per hoeveelheid drooggewicht (concentratie) constant is. Zie voor verder commentaar Bijlage 1.

De toediening van humus verbindingen kunnen de groei zowel positief als negatief beïnvloeden. Een voorbeeld daarvan wordt gegeven in het onderzoek van Rauthan and Schnitzer, (1981). In een proef met komkommerplanten waarin de groei werd nagegaan onder invloed van toediening van verschillende hoeveelheden fulvo zuren. In de Figuren 12.1 en 12.2 zijn de resultaten in beeld gebracht.



Figuur 12.1 Het verband tussen de concentratie fulvo zuur en het droog gewicht van het boven(grond) deel van komkommerplanten geteeld in hydrocultuur. Drooggewicht in g per plant. Gegevens Rauthan and Schnitzer, (1981).



Figuur 12.2 Het verband tussen de concentratie fulvo zuur en het droog gewicht van de wortels van komkommerplanten geteeld in hydrocultuur. Drooggewicht in g per plant. Gegevens Rauthan and Schnitzer, (1981).

Het optimum voor zowel de groei van wortels als de scheut ligt bij een FA concentratie tussen 100 en 300 mg per liter voedingsoplossing, zowel voor de wortel- als de scheutgroei. Bij doseringen daarboven neemt de groei duidelijk snel af. Rauthan and Schnitzer drukken in hun publicatie ook de voedingselementen uit per plant en verkrijgen op die manier ook een vergroting van de opname van mineralen door FA. Omgerekend naar eenheid droge stof blijkt die verbetering in de opname echter niet te bestaan. In Tabel 12.1 is dit duidelijk gemaakt voor de elementen K en Zn.

Tabel 12.1

Opname van K en Zn van komkommerplanten zoals beïnvloed door toediening van FA in de voedingsoplossing. Uitgedrukt per plant en per eenheid droge stof voor de gegevens van Rauthan and Schnitzer, (1981).

FA mg/l	Gewicht g/plant	K		Zn	
		mg/plant	mmol/kg	µg/plant	mmol/kg
0	0.95	61.5	1666	37.7	0.61
20	1.2	94.2	2007	50.6	0.64
50	1.2	82.8	2118	56.8	0.72
100	2.1	142.9	1740	98.0	0.71
300	2.3	152.9	1700	88.7	0.59
500	1.6	102.9	1644	74.0	0.71
700	1.5	93.0	1586	55.3	0.56
1000	1.7	109.3	1644	65.9	0.59
1500	1.2	72.1	1537	38.0	0.48
2000	0.97	58.3	1537	31.7	0.50

Zoals blijkt gaat de opname van beide elementen, als dit wordt uitgedrukt per plant, mee met het plantgewicht. Dit is zeker niet het geval als het wordt uitgedrukt per eenheid droge stof; op die manier uitgedrukt is eerder een afname zichtbaar onder invloed van de toename van de FA dosering. Ook dit is dus duidelijk een vergroting van de opname door volumevergroting van de plant en niet door een stimulans van de opname door FA toediening in het wortelmilieu.

Ook Vaughan, (1986) noemt effecten van concentraties van humuszuren op de groei van wortelsegmenten als deze in een suikeroplossing werden gelegd. De grootste verlenging werd verkregen bij concentraties tussen 10 en 50 mg per liter. Boven 75 mg per liter werd groeivermindering verkregen. Ook als HA worden toegepast als bespuiting op gewassen kan groeiremming optreden. Celic *et al.* (2010) noemt daarvoor een algemene grenswaarde van 1000 mg per liter. Uiteraard zal de acceptabele concentratie afhangen van gewas, teeltomstandigheden en de aard van de organische complexen.

Door Chen en Aviad, (1990) wordt een overzicht gegeven van de toediening van humus verbindingen bij planten op de ontwikkeling daarvan. Vooral de wortelontwikkeling wordt genoemd, zoals snellere verlenging en vooral ook bevordering van secundaire groei door vertakkingen in het wortelstelsel. Daarnaast wordt ook regelmatig bevordering van de scheutontwikkeling gevonden. Veelal is het effect op de wortelgroei relatief sterker dan die op de scheutgroei. Dit kan echter samenhangen met het feit dat veel proeven kortlopend zijn en het grotere effect op de wortel een aanloop effect is van de plantontwikkeling. Toch vermelden Chen en Aviad ook resultaten van bovengrondse delen bij oogstbare gewassen uit de literatuur en wel bij teelten van sojabonen, olienoten en klaver in zandcultuur. Een tendens van toenemende opbrengstverhoging wordt genoemd door toediening van FA en HA in een concentratiereeks tussen 100 en 400 mg per kg grond met een optimum rond 400 en 800 mg per kg grond.

Ook bespuitingen met humus substanties zijn soms succesvol. Deze behandeling bleek ook effect te hebben op droogtestress. In veld proeven in noord China werd door bespuiting met FA onder waterstress omstandigheden een opbrengstverbetering verkregen tussen 7 en 18%. In potproeven werd gevonden dat droogtestress de opbrengst reduceerde met 30%, maar als bespoten werd met FA, dan werd slechts 3% reductie gevonden. Toediening in voedingsoplossing in het wortelmilieu is effectief in de range tussen 25 en 300 mg per liter en voor bespuiting wordt veelal een concentratie tussen 50 en 300 mg per liter aanbevolen. Concentratie boven 500 mg per liter kunnen nadelig zijn. Dit zijn zeer globale regels en deze zijn afhankelijk van de omstandigheden waaronder ze worden toegepast, zoals aard van het gewas, teeltomstandigheden, aard van de organische verbindingen, enz.

Chen en Aviad geven de volgende globale regels voor toediening:

- Voor grond voor het bereiken van een concentratie in het bodemvocht in de bouwvoor (25 cm diepte) van 100 mg per liter is 75 kg per ha nodig.
- Voor een bespuiting van 2000 l per ha met een concentratie van 250 mg per liter is 500 g nodig.

Concluderend geven zij de volgende effecten van toedienen van humus zuren:

- Directe effecten door biochemische reacties.
- Effecten op membranen.
- Verbetering van eiwitsynthese.
- Activiteit planthormonen.
- Verbetering fotosynthese.
- Activiteit enzymen.
- Indirecte effecten.
- Opname voedingselementen.
- Vermindering effecten toxische stoffen.
- Microbiologische activiteit in de wortelzone.

Organische bodemverbeteringsmiddelen worden vaak in de grond gebracht om de kwaliteit van de bodem te verbeteren deze bevatten veelal organische stoffen, waaronder Fa en Ha componenten. Naar de effecten daarvan is veel onderzoek gedaan. Echter de interpretatie is in veel gevallen moeilijk, omdat naast organische stof van uiteenlopende samenstelling vrijwel ook altijd mineralen worden toegediend. Het is dan moeilijk de effecten van de "organische stof" en de "mineralen" te scheiden. Bovendien worden effecten vaak pas na meer jaren duidelijk en worden de proeven al na enkele jaren beëindigd. Een voorbeeld van een langjarig proefveld wil ik niet onvermeld laten. Het betreft een proefveld in India dat 42 jaar gehandhaafd bleef. De resultaten van de gewassen in het seizoen 2013-2014 zijn gepubliceerd door Meena en Sharma, (2016), dus na 42 jaar telen met of zonder organische bemesting. In het proefveld werden 11 behandelingen aangebracht, met al of niet een volledige NPK bemesting respectievelijk stalmest (FYM). Deze behandelingen waren gericht op verklaring van eventuele stalmest effecten Vier behandelingen zijn hiervoor in het bijzonder relevant en wel de volgende:

- Behandeling 2. 100% NPK.
- Behandeling 3. 150% NPK.
- Behandeling 8. 100% NPK + FYM.
- Behandeling 10. 100% NPK + lime.

De pH bij aanvang van de proef was 5.8 en het gehalte organic carbon 7.9 g/kg. 100% NPK betekende een bemesting van 120 -26 – 33 kg N – P – K per ha. De FYM gift was 5 ton/ha op droog gewicht basis, wat bij ons zou betekenen 20 ton/ha bij 75% vocht. Voor Nederlandse normen dus een vrij hoge gift. Al deze giften dus op jaar basis. In het genoemde teeltseizoen zijn tarwe en mais geteeld. In Tabel 12.2 zijn de opbrengsten weergegeven.

Tabel 12.2

Opbrengsten van tarwe en mais in een proef met stalmest (Meena and Sharma, 2016). Opbrengst in q per ha. Tussen haakjes in procenten.*

Behandeling/ Nr behandeling	Tarwe			Mais		
	Graan	Stro	Str/Gr**	Korrel	Rest	Re/Ko**
100% NPK/2	21.22 (100)	38.11 (100)	1.80	42.04 (100)	74.22 (100)	1.77
150% NPK/3	18.78 (89)	36.78 (97)	1.96	39.83 (95)	71.11 (96)	1.79
100 % NPK + FYM/8	36.55 (172)	65.22 (171)	1.78	59.32(141)	105.11 (142)	1.77
100% NPK + Lime/10	32.11 (151)	61.22 (161)	1.91	55.46 (132)	100.00 (135)	1.80
LSD 0.05	3.99	6.86		4.29	7.91	

* q – 100 kg

** verhouding Stro/Graan en Rest/Korrel respectievelijk (Rest is bladeren + stengels)

De verschillen tussen de behandelingen 2 en 3 enerzijds en 8 en 10 anderzijds zijn duidelijk en betrouwbaar. Onderling verschillen de behandelingen 2 en 3 niet, terwijl tussen de behandelingen 8 en 10 voor het stro en de rest duidelijk geen betrouwbare verschillen aanwezig zijn, maar voor de graan en korrel opbrengsten de verschillen rond de betrouwbaarheidsgrens liggen.

Na 42 jaar is dus de conclusie dat het gebruik van stalmest positief is geweest en bij tarwe 72% meer opbrengst geeft en bij mais 41%. Deze opbrengstverhoging moet niet verklaard worden uit de extra NPK die daarmee werd toegediend, want dan zou ook bij behandeling 3 een hogere opbrengst ten opzichte van behandeling 2 gevonden moeten en dat is niet het geval; daar is de opbrengst eerder iets lager, maar dus niet betrouwbaar. Veel eerder moet die opbrengstverhoging worden verklaard uit de stijging van de pH door het gebruik van stalmest, zoals blijkt uit de resultaten van behandeling 10. In behandeling 8 was de pH van de grond in de jaren van gebruik gestegen van 5.8 naar 6.4 en verhoging van de pH door gebruik van lime verhoogde de opbrengst aanzienlijk. Mogelijk blijft toch een klein voordeel van stalmest over en dit zou toegeschreven kunnen worden aan de organische componenten die in de grond gebracht zijn. Ook daaraan werd analytisch werk verricht. Enkele waarden worden weergegeven in Tabel 12.3. Bepaald zijn de soil organic matter (SOM), omvat een optelsom van verschillende oplosbare organische verbindingen) en fracties humic acids en fulvic acids.

Tabel 12.3

Oplosbaar soil organic matter (SOM) in mg per kg grond, en humic (HA) en fulvic (FA) acids in % van SOM.

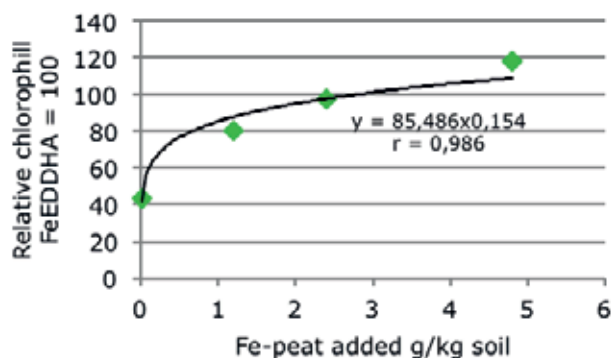
Behandeling/Nr	SOM	HA	FA
100% NPK/2	54.2	0.332	0.383
150% NPK/3	57.4	0.347	0.400
100 % NPK + FYM/8	65.1	0.637	0.675
100% NPK + Lime/10	58.8	0.326	0.417
LSD0.05	3.04	0.046	0.039

Alleen bij behandeling 8 zijn de gehalten aan oplosbare organische stoffen betrouwbaar hoger dan bij de andere behandelingen. Dit zou dus de oorzaak kunnen zijn van een opbrengstverhoging, niet verklaard door de pH stijging. Echter met stalmest worden natuurlijk ook allerlei andere mineralen toegediend dan NPK die de opbrengst kunnen beïnvloeden. Zekerheid is dus moeilijk te verkrijgen. Het is wel duidelijk dat ongeveer $\frac{3}{4}$ van de verkregen opbrengstverhoging toegeschreven kan worden aan de pH stijging door het gebruik van stalmest.

Veel onderzoek is uitgevoerd in waterculturen, maar ook wel in zand culturen. Het is te verwachten dat de effecten onder die omstandigheden het snelst zichtbaar zullen worden. Gronden die van nature rijk zijn aan organische verbindingen zullen naar verwachting weinig effect vertonen op behandelingen met humus substanties. Zij bevatten van nature al veel organische componenten in het bodenvocht. In de glastuinbouw is dit zeker het geval. Jager *et al.* (1969) vonden in een venige kleigrond met een gehalte organische stof (gloeiverlies) van 22% op de droge grond in de bodemoplossing een gehalte van 270 mg per liter. Na verhitting in een autoclave gedurende een half uur bij 105°C werd een gehalte gevonden van 850 mg per liter. Deze laatste behandeling werd geacht overeen te komen met het stomen van de grond. Het effect bleek sterk afhankelijk van het vochtgehalte van de grond. Een drogere grond leverde door de verhitten aanzienlijk lagere gehalten aan oplosbare organische stof op in het bodenvocht.

Complexen van metalen gevormd met natuurlijke organische verbindingen zullen als regel gemakkelijker beschikbaar zijn voor de plant dan die welke gevormd zijn aan synthetische complexing-agents. Dit is af te leiden uit de vaak veel lagere stabiliteitsconstanten van laatst genoemde verbindingen. Hierbij moet wel worden bedacht dat de organische zuren die een grote rol spelen in de complexvorming een grote variatie vertonen in samenstelling. Als dus niet specifiek wordt gerelateerd aan een bepaalde verbinding, maar aan "humus substantie", HA of FA, dan wordt bij bepaling van stabiliteitsconstanten dus een soort "gemiddelde" verkregen. Het is gevonden dat sommige stabiliteitsconstanten met specifieke organische verbindingen waarden bereiken boven 30. Dit ligt dus op het niveau wat gevonden wordt voor de hoge waarden bij de synthetische vormen.

Voor Fe is bekend dat organische verbindingen, zoals HA en FA verbindingen problemen met Fe-gebrek kunnen oplossen. Barak en Chen, (1982) geven een voorbeeld dat door toediening van een mengsel van veen en Fe aan de grond bij olienoten geteeld op een kalkrijke grond het chlorofylgehalte duidelijk werd beïnvloed. Zie Figuur 12.3



Figuur 12.3 Het effect van de toediening van een met Fe verrijkt veenmengsel op het relatieve chlorofylgehalte van de bladeren van olienoot planten, uitgedrukt ten opzichte van het effect van het gebruik van Fe-EDDHA; Fe-EDDHA = 100. (Barak and Chen, 1982).

Ook bij de opname van andere metaal spoorelementen speelt de aanwezigheid van natuurlijke organische stoffen een belangrijke rol door complexvorming. Voor hoofdelementen vindt eveneens complexvorming plaats, maar relatief veel minder dan voor spoorelementen, omdat tussen de aanwezige concentraties van deze elementen al gauw een verschil bestaat van een factor 1000. Daarom wordt dit veelal niet duidelijk teruggevonden in de opname van hoofd elementen zoals bij Ca en Mg, want aan oplosbare organische verbindingen worden in de bodemoplossing veelal slechts enkele mmol l⁻¹ in de bodemoplossing gevonden. Op de hoeveelheid hoofd elementen is dat een beperkte hoeveelheid, maar op de hoeveelheid spoorelementen aanzienlijk. Eventuele effecten die optreden bij de opname zullen daarmee min of meer evenredig zijn. Naast effecten bij metaal spoorelementen treden vergelijkbare effecten op bij zware metalen, maar dit wordt in een afzonderlijke paragraaf aan de orde gesteld. Effecten bij de opname van spoorelementen kunnen tweeledig zijn. Stimulerend in de opname als transport over lange afstand, dus buiten de rhizosfeer, een rol speelt of dat diffusie, dus vooral in de rhizosfeer, van belang is. Daardoor kunnen factoren als de teeltmethode, het wortelvolume en de waterbeweging van grote invloed zijn op het uiteindelijke effect bij de opname. Zoals gevonden voor de fabrieksmatige organische verbindingen kan afhankelijk van de omstandigheden opnames worden vertraagd ofwel worden bevorderd door complexvorming, afhankelijk dus van de omstandigheden die een rol spelen.

Voor Cu speelt het feit dat het zeer sterk met natuurlijke organische verbindingen complexen vormt een grote rol. Daardoor blijken doseringen en grenzen die voor watercultures zijn gevonden voor dit element onder andere teeltomstandigheden niet te voldoen. In diverse onderzoeken blijkt namelijk niet het totaal aan Cu in de extractieoplossing een goede maat te zijn voor de opname, maar de concentratie vrije Cu⁺⁺ ionen (Bravin *et al.* 2010; Kunhikrisnan *et al.* 2011). De bepaling van Cu in een CaCl₂ oplossing om de opname te voorspellen voldeed minder goed. Als echter naast deze variabele ook de pH, de CEC en het organische stof werden toegevoegd als variabelen, dan werd een goede schatting van de vrije Cu⁺⁺ verkregen (Kunhikrisnan *et al.* 2011) en dus ook een goede schatting van de Cu opname. Een pH waarde <5 verhoogde de concentratie vrije Cu⁺⁺ en dus ook de opname (Meychik, 2014). In de publicatie wordt tussen Cu en Ni vergelijkbaar gedrag gevonden. Beide elementen worden sterk gebonden aan organische stof en in de celwanden van de wortel worden hoge gehalten gevonden van beide elementen. Voor Cu 350 en voor Ni 250 µmol kg⁻¹ droge stof (Meychik, 2014). Naast de binding aan organische stof vormt de binding in de cel wanden van de wortel dus ook een buffer tegen toxiciteit. Anderzijds bij lage gehalten kan het optreden van gebrek er door bevorderd worden. Dit laatste met nadruk voor Ni, omdat daaraan nog nauwelijks aandacht is besteed als voedingselement. Maar omdat Cu vrijwel altijd complex gebonden is en dus gebufferd wordt valt dit minder op en wordt vooral in weinig materiaal veelal een overmaat gedoseerd (Sonneveld, 2002). Blijft de vraag of dit ook voor Ni nodig is.

Voor Zn speelt binding aan organische stof door complexvorming een minder grote rol dan bij Cu. Bij Zn zijn geen directe aanwijzingen dat organische componenten in de bodemoplossing een rol spelen bij de opname van dit element, behoudens dus bij de synthetisch gefabriceerde organische complexen. Wel kan de plant bij laag Zn zich aanpassen door uitstoot van organische zuren met een laag molecuul gewicht (mogelijk siderophoren), die de opname van Zn bevorderen (Smolders, 2013). Gevonden concentraties Zn bij lage Zn toestand konden de opname in dit onderzoek niet verklaren zonder effect van mobilisatie door uitstoot van wortellexudaten (Degryse *et al.* 2014). Ook bespuiting met organische componenten, zoals uitgevoerd door Celic *et al.* (2010) weergegeven in Bijlage 1 gaf geen duidelijk effect op de Zn opname. In Tabel 12.4 zijn de gegevens zoals ze door hem zijn gevonden weergegeven, samen met een omrekening naar waarden op basis van droge stof.

Tabel 12.4

Gehalten aan Zn van maisplanten als weergegeven door Celic en omgerekend naar gehalten per kg droge stof (Celic et al. 2010). Voor opbrengstgegevens en omrekenmethode zie Bijlage 1.

CaCO ₃ %	Bespuiting met humus zuren							
	0		0.1%		0.2%		Gem.	
	pp*	kg**	pp	kg	pp	kg	pp	kg
0	0.25	0.096	0.45	0.164	0.24	0.081	0.31	0.114
5	0.23	0.091	0.23	0.096	0.36	0.147	0.27	0.111
10	0.25	0.094	0.20	0.081	0.32	0.140	0.26	0.105
20	0.20	0.131	0.19	0.091	0.31	0.145	0.23	0.122
40	0.05	0.161	0.16	0.119	0.15	0.145	0.12	0.142
Gem.	0.20	0.115	0.25	0.110	0.28	0.132	0.24	0.119

*pp opname g per plant en ** opname in mmol kg⁻¹ dw

Uit de gegevens in Tabel 12.4 waarbij de opnamen in g per plant zijn uitgedrukt, is een duidelijke samenhang met het plantgewicht te vinden. Een lagere opname bij de hoogste twee kalkgiften; deze behandelingen hadden een aanzienlijk lager plantgewicht dan de lagere kalkgiften. Als wordt uitgedrukt op de hoeveelheid plantgewicht (droge stof) is een tegengesteld effect aanwezig; gemiddeld een hoger gehalte op de droge stof bij deze behandelingen. Mogelijk samenhangend met de langzamer groei. De hoge waarden bij behandeling 0 CaCO₃/0.1% lijkt een uitbijter. Als conclusie blijft over dat er geen duidelijk verklaarbaar effect van de kalkgiften op de Zn opname aanwezig zijn. Wat de bespuiting met humuszuren betreft lijkt de hoogste concentratie wat hogere waarden te geven in het gewas, met uitzondering van de behandeling zonder kalkgift.

In grond en in venige substraten zijn altijd organische verbindingen aanwezig. Dit hoeft echter niet het geval te zijn bij teelten in hydroponics of in inerte substraten. Toch kunnen in dergelijke systemen effecten optreden die daarmee vergelijkbaar zijn, namelijk door uitscheiding van organische verbindingen door de plant zelf. Zo toonden Richard *et al.* (2007) aan dat met behulp van siderophoren en organische zuren Fe uit goethite kan worden opgelost en in organische zuren in labiele vorm kan worden opgeslagen. Zij gebruikten daarvoor een siderophore van Geigy namelijk DFO-B (desferrioxamine-B mesylate). Ook zonder het DFO-B siderophore kwam Fe in oplossing met organische zuren, maar de siderophore versnelde dit proces. Met hoge concentraties citraat werd echter ook een versnelde oplossing van Fe verkregen. Door Takagi *et al.* (1984) werd met rijst in een voedingsoplossing gewerkt. Hij isoleerde mugeneïc acid (MA) van de wortels van haverplanten (een siderophore bij deze plant) en voegde die toe aan een voedingsoplossing waarin rijstplanten werden geteeld met een inefficiënte Fe voorziening. Op deze wijze werd een aanzienlijke verbetering gekregen van de Fe opname, terwijl dit door toevoeging van synthetisch chelaat (EDTA) nauwelijks het geval was.

13 Mobiliteit en opname van zware metalen

Een onderwerp wat de laatste jaren aandacht krijgt is de mobilisatie van zware metalen door chelaten. Afhankelijk van de omstandigheden waar het chelaat zich bevindt kan het Fe wat gebonden is aan het organische complex verdrongen worden door andere metalen, waaronder dus ook verschillende zware metalen indien aanwezig in het milieu waarin het chelaat wordt gebracht. Door de binding aan het chelaat complex wordt het metaal mobiel en als zodanig kan het worden getransporteerd naar het grondwater c.q. oppervlaktewater en eventueel via de mass flow naar het wortel oppervlak. In het laatste geval kan door de oplopende concentratie in de rhizosfeer de opname van zware metalen verhoogd worden. Het mobiliteitsprobleem wordt beheerst door een groot aantal factoren, waarvan de pH, het type chelaat, het type metaal en de stabiliteit van het chelaat-metaal complex belangrijke factoren zijn. Ylivainio, (2010) bestudeerde enkele van deze factoren in een incubatieproef gedurende 56 dagen in twee zeer kalkrijke gronden met een pH > 8.0. Naast EDTA en EDDHA waren twee vormen van EDDS in het onderzoek betrokken, namelijk (S,S)-EDDS en een EDDS-mix. In Tabel 13.1 is een overzicht gegeven van de zware metalen die mobiel worden bij toevoeging van EDTA en EDDHA. De toegevoegde hoeveelheid chelaat was 100 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ droge grond. De beide EDDS typen zijn buiten beschouwing gelaten, omdat ze bij hoge pH nauwelijks Fe complexeren en dus tuinbouwkundig niet van belang zijn.

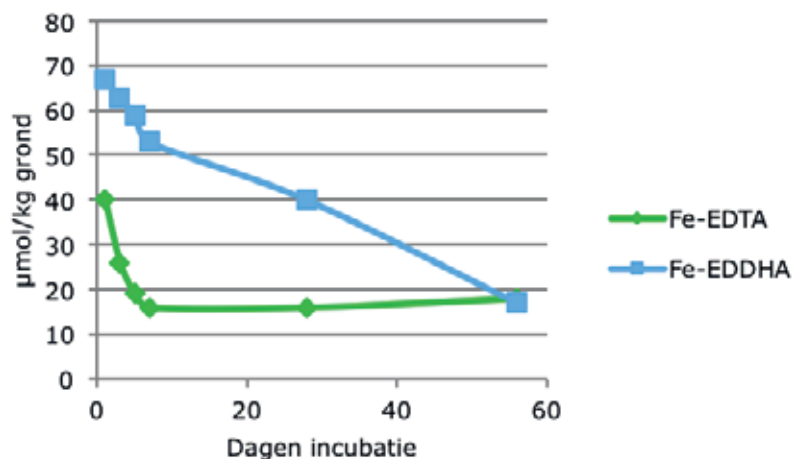
Tabel 13.1

Complexen van zware metalen bij toediening van EDTA en EDDHA aan twee kalkrijke gronden (100 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ drogegrond) na incubatie gedurende 1 dag, uitgedrukt in $\mu\text{mol kg}^{-1}$ droge grond. Gegevens Ylivainio, (2010).

Metalen	EDTA		EDDHA	
	Soil 1	Soil 2	Soil 1	Soil 2
Fe	9.5	nd	22.8	16.6
Mn	1.0	0.3	12.9	2.1
Zn	5.4	4.3	0.2	nd
Cu	0.1	1.7	7.0	8.3
Co	0.5	0.2	1.5	0.7
Ni	<0.1	0.1	1.0	1.6
Cd	0.1	0.1	nd	nd
Pb	0.1	0.5	nd	nd
Al	22.3	nd	19.0	16.9
Som	38.8	7.3	64.4	46.1

*nd niet bepaald, beneden de detectiegrens

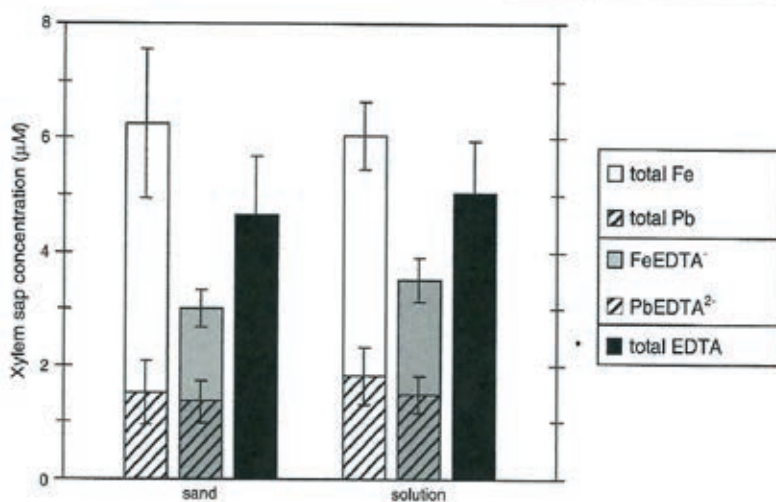
Zoals bekend is EDTA bij hoge pH weinig effectief voor complexvorming met Fe. Verder blijkt dat naast Fe ook aanzienlijke hoeveelheden van andere metalen complexen kunnen vormen. Het totaal is altijd aanzienlijk lager dan de toegediende hoeveelheid chelaat. Dit hangt samen met complexvorming met andere metalen, zoals Ca. Het totaal aan zware metalen dat complexen vormt wijzigt sterk met de tijd. Dit blijkt uit de gegevens van Ylivainio, (2010) bij toevoeging van Fe chelaten aan grond. De resultaten tijdens incubatie zijn voor Fe-EDTA en Fe-EDDHA weergegeven in Figuur 13.1.



Figuur 13.1 Totaal aan gecomplexeerde zware metalen (Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Cd, en Pb) in een kalkrijke grond (soil 2, Ylivainio, 2010) gedurende een incubatieproef bij toevoeging van 100 μmol Fe-chelaat kg^{-1} droge grond.

Zoals blijkt neemt de hoeveelheid complex gebonden zware metalen sterk af met de tijd; vooral bij EDTA. Een en ander zal sterk samenhangen met het type grond en de omstandigheden. Duidelijk is wel dat de variatie naar tijd groot zal zijn. Ook maakt het blijkbaar verschil of het pure chelaat wordt toegediend of aan Fe gebonden chelaat. Vergelijk de gehalten na 1 dag in Figuur 13.1 met de som zonder Al van soil 2 uit Tabel 13.1. In de Figuur 13.1 \pm 40 en \pm 67 en in de Tabel 13.1 is het 7.3 en 29.2 respectievelijk voor EDTA en EDDHA.

De opname van zware metalen onder invloed van chelaat werd bestudeerd door Schaider *et al.* (2006). Zij teelden *Brassica juncea* (Indian musterd) in een water cultuur en in zand bij toevoeging van Fe-, Pb- en Cd-EDTA. De xyleem sap concentraties van de complex gebonden metalen waren relatief laag, $<0.5\%$ van de externe oplossing. Onder fysiologische stress namen deze echter sterk toe tot $>3\%$. Onder stress condities was de opname weinig selectief, maar onder non-stress condities werden de non-nutriënt Pb en Cd sterker opgenomen dan de nutriënten in dit geval Fe. Hierbij moeten we dan wel opmerken dat het woord nutriënt hier dus slaat op Fe en niet is nagegaan of dit voor alle micro nutriënten geldt. Tussen de zand cultuur en de watercultuur werden geen verschillen in opname geconstateerd. Het is echter de vraag of dit voor zand veralgemeniseerd mag worden naar teelt in grond in het algemeen. De bewering werd gebaseerd op het feit dat in het zand een ander, meer vertakt, wortelstelsel was verkregen dan in de watercultuur en dat dat als indicator werd beschouwd voor eventuele verschillen in opname. Maar dit lijkt mij niet houdbaar, omdat dus niet werd gerelateerd aan een grotere accumulatie in de rhizosfeer bij teelten in grond. Bij de teelt in zand in het onderzoek van Schaider *et al.* (2006) werd de voedingsoplossing in het wortelmilieu namelijk herhaalde malen per dag aangevuld, wat waarschijnlijk de voedingsoplossing in het wortelmilieu intensief in beweging heeft gebracht, waardoor de accumulatie in de rhizosfeer grotendeels teniet is gedaan. Daarnaast bestaan tussen zand en gangbare cultuurgrond grote verschillen in samenstelling, denk bijvoorbeeld aan organische componenten. Aangenomen wordt dat verbindingen als chelaten apoplastisch worden opgenomen, dus via de celwand en intercellulaire ruimten. Schaider *et al.* (2006) geeft over de opname van zware metalen een voorbeeld uit een van zijn proeven met *Brassica juncea* met concentraties in het xyleem sap. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 13.2.



Figuur 13.2 Concentraties van EDTA, Fe en Pb in het xyleem sap van *Brassica juncea*, geteeld in zand of voedingsoplossing nadat deze gedurende 48 uur in een voedingsoplossing waren geplaatst die 500 $\mu\text{mol l}^{-1}$ Fe-EDTA- en 500 $\mu\text{mol l}^{-1}$ Pb-EDTA²⁻ bevatte. Gegevens Schaider et al. (2006).

Zoals blijkt, treedt in de xyleem sap concentraties geen betrouwbaar verschil op tussen de planten geteeld in zand of in voedingsoplossing. Het totaal aan Pb is ongeveer gelijk aan Pb-EDTA, maar de plant neemt aanzienlijk meer Fe op dan het Fe-EDTA. Verder is het totaal aan EDTA meer dan de som van het Pb- en Fe-EDTA.

In het kader van het bevorderen van de mobiliteit van zware metalen wordt wel gezocht naar chelaatsoorten die snel afbreekbaar zijn en dus geen lange verblijfsduur in de grond hebben. Door Albano, (2011) werd Fe chelaat op basis van [S,S']-EDDS getoetst met goudsbloem als proefgewas geteeld in veen-based substraat. Hij vond geen verschil in Fe en Mn opname bij dit gewas, in vergelijking met Fe-EDTA en Fe-DTPA. Hierbij moet worden opgemerkt dat het niet bekend is of de planten zonder Fe-chelaat Fe-stress zouden hebben gehad. Dus over de effectiviteit van de chelaten kan in feite niets worden gezegd. Wel constateerde hij dat de gebruikte EDDS-vorm sneller afbreekbaar was door lichttoetreding.

In de context van de mobiliteit van zware metalen is echter de biologische afbraak van belang, omdat in de grond of substraat geen lichttoetreding plaats heeft. Hierover geeft het onderzoek van Albano, (2011) geen uitsluit. In het onderzoek van Ylivainio, (2006) is echter gevonden dat het (S,S)-EDDS complex biologisch redelijk snel wordt afgebroken, maar ook dat dit complex bij hoge pH weinig effectief is voor complexvorming met Fe.

Grčman, et al. (2001) deed onderzoek naar opname en uitspoeling van zware metalen door toediening van EDTA bij een grond met een pH van 6.8 en Chinese kool als proefgewas. De grond was afkomstig van de bovenlaag (30 cm) uit de omgeving van metaal (Pb en Zn) industrie. De proef werd uitgevoerd in potten. De toedieningen aan EDTA waren hoog, van 3 tot 10 mmol kg⁻¹ droge grond. Pb, Cd en Zn werden in het onderzoek betrokken. Doorgaans werd het gehalte aan genoemde metalen in de wortel sterk verhoogd door de toediening van EDTA, maar in het blad werd het gehalte er door verlaagd; vooral bij Zn was dat het geval. Ook de uitspoeling van de metalen nam sterk toe door toediening van het chelaat en meer door een hogere toediening en door een ruime watervoorziening. De kwantitatieve gegevens die worden verstrekt in de proef kunnen niet zonder meer worden gebruikt voor praktische interpretaties, gezien het feit dat het een pottenproef betreft met buitensporige chelaat doseringen.

Alvarez-Fernandez et al. (2001) vergeleken enkele aan EDDHA verwante complexen op hun effectiviteit voor Fe complexering voor kalkrijke gronden. De effectiviteit van deze chelaten was vergelijkbaar met die van EDDHA en toonden geen specifieke voordelen.

14 Invloed op de mens

Omdat de chelaten of eventuele restproducten worden opgenomen door de plant, is het van belang de effecten van deze verbindingen op de menselijke gezondheid te kennen. Wallace, (1971b) geeft aan dat met chelaat behandelde planten niet schadelijk zijn voor mensen of dieren. EDTA zo geeft hij aan wordt op grote schaal als conserveringsmiddel gebruikt bij inblikken van levensmiddelen.

Volgens Wikipedia worden EDTA en DTPA in de geneeskunde gebruikt bij vergiftigingen in het menselijk lichaam door metalen, om deze in eerste instantie te inactiveren en daarna te verwijderen. In gecomplexeerde vorm blijven de metalen namelijk goed in oplossing en worden in die vorm ook goed afgevoerd uit het menselijk lichaam. EDTA wordt vooral gebruikt bij zware metalen zoals Pb en Hg. DTPA is vooral in gebruik bij inwendige besmetting met radio actieve stoffen, zoals Pu (plutonium) en Be (beryllium). Beide chelaten zijn weinig toxisch en worden gemakkelijk uit het menselijk lichaam afgevoerd, dank zij hun grote oplosbaarheid. Over effecten van EDDHA op het menselijk lichaam wordt weinig vermeld. Agrow Chem (Canada) vermeld op zijn web pagina over EDDHA dat het de huid en ogen kan irriteren en de ademhaling bemoeilijken. Over toxische effecten bij inwendig gebruik wordt niets vermeld.

15 Conclusie

Op het vormen van complexen heeft een groot aantal factoren invloed, zoals de aard van het metaal en van het ligand (het complex), de pH, eventueel andere aanwezige ionen en de tijdsduur dat het metaal en het ligand in contact zijn. Bij de synthetische complexvormers zijn de effecten vaak beter bekend dan bij de natuurlijk gevormde verbindingen. Oorzaak daarvan is vooral de diversiteit van de natuurlijk gevormde materialen. Weliswaar worden daarin twee duidelijke groepen onderscheiden, humus zuren en fulvo zuren, die duidelijk naar groep verschillen in eigenschappen, zoals mol gewicht en het vermogen tot complex vorming. Maar desondanks is de variatie in samenstelling ook binnen beide groepen onverminderd groot.

Naast reeds genoemde verbindingen die complexen kunnen vormen met metalen bestaan er nog een aantal andere verbindingen die met metalen complexen kunnen vormen, zoals bijvoorbeeld waterontharders. Experimenteel is in de tuinbouw bijvoorbeeld gewerkt aan polyfosfaten en silicium. Het voordeel van dergelijke verbindingen zou zijn dat ze naast het complexvormend vermogen bovendien als plantenvoedingsstof aangemerkt kunnen worden. Tot op heden is de meeste ervaring opgedaan met de chelaten en deze zullen vooralsnog het meest worden gebruikt. De natuurlijk gevormde organische stoffen hebben als nadeel dat ze onder bepaalde omstandigheden gemakkelijk uitvlokken en dan aanleiding kunnen geven tot verstoppingen in de nauwe kanalen van de gietsystemen die bij teelten in substraat gewoonlijk worden gebruikt. Tot op heden lijkt het alleen voor het element Fe nodig dit toe te dienen in complex gebonden vorm om te voorkomen dat dit uit de voedingsoplossing wordt neergeslagen als Fe-hydroxide of Fe-oxide. In de gebruikelijk toegediende hoeveelheden vindt toch al omwisseling plaats van het metaal als daarvoor EDTA, DTPA, EDDHA of HBED worden gebruikt. Bij deze omwisseling kunnen metalen die zich dan aan het complex hechten aanzienlijk in de opname door de plant worden gehinderd of gestimuleerd. Juist op deze omwisseling en de effecten daarvan op de opname door de plant is nog weinig grip en ontbreekt de nodige onderbouwing. De effecten zijn soms groot en kunnen zich bij alle metaal-spoorelementen voordoen. De meest voor de hand liggende effecten zijn omwisseling tussen Fe-Zn, Zn-Cu, Fe-Cu en Fe-Ni. Veel proeven zijn uitgevoerd met Fe-chelaten, met EDDHA, DTPA of EDTA als complexvormers. Fe-EDDHA heeft als nadeel dat het een aantal een aantal isomeren bevat die niet stabiel zijn en waarbij de Fe opname laag is. Momenteel zijn naast een vrij zuivere (stabiele) Fe-EDDHA ook enkele andere zuivere chelaten, zoals HBED en HJB beschikbaar. Het onderzoek richt zich momenteel daarop. Daarnaast wordt met polyfosfaten geëxperimenteerd. Een voordeel hiervan zou zijn dat het niet door UV licht wordt afgebroken, zoals met chelaten vaak wel gebeurt.

Over de positie van Ni is voor de glastuinbouw nog heel weinig bekend. Het is zeker mogelijk dat het nog in voldoende mate meekomt als verontreiniging in de meststoffen die worden gebruikt, maar gegevens hierover ontbreken. Het is wel duidelijk dat Ni net als Cu sterk aan natuurlijke organische complexen wordt gebonden, begeleid door zeer hoge stabiliteitsconstante. Het is juist daarom mogelijk dat Ni tekort in de eerste plaats een probleem kan zijn bij gebruik van venige substraten.

Aan de toxiciteit van chelaten en organische complexen voor planten is in de glastuinbouw nog weinig aandacht geschonken. Resultaten van proeven met chelaten toonden aan dat gebruikelijke dosering daarvan dicht bij de toxische grens komen of zelfs daarover heen gaan. Voor de natuurlijke organische complexvormers is maar beperkt goed materiaal beschikbaar. Het lijkt er op dat naast een aanvankelijke groeistimulans van deze stoffen bij lage concentraties, bij toenemende concentraties in het wortelmilieu al snel groeiremming op gaat treden. Bij veel proeven met natuurlijke organische verbindingen wordt bij aanvang vaak de secundaire wortelvorming gestimuleerd. Maar meestal wordt niet duidelijk of dit tot blijvende groeiverbetering leidt. In veel van deze proeven hebben de gewassen namelijk een korte groeiduur. Bij langer lopende proeven worden nogal eens zeer discutabele conclusies getrokken over de mineralen opname. Meestal ontstaat daaruit een oorzaak/gevolg discussie. De opname van meer mineralen bij groeiverbetering door toediening van organische complexen is meestal een gevolg en geen oorzaak van die betere groei.

Resultaten van onderzoek geven aanleiding te veronderstellen dat voor spoorelementen niet in de eerste plaats de totaal oplosbare concentratie in de bodemoplossing bepalend is voor de opname van deze elementen, maar dat de concentratie aan vrije ionen van deze elementen een betere norm is. Ook de resultaten van een oriënterend onderzoek bij teelten in grond dat op ons instituut in deze richting werd gedaan wijst daarop. Dit zou betekenen dat bij de bepaling van spoorelementen onderscheid moet worden gemaakt tussen totaal concentratie van elk van de spoorelementen en de concentratie daarvan aan vrije ionen. Met andere woorden alles wat van een spoorelement in de bodemoplossing oplosbaar is, is nog niet in gelijke mate beschikbaar voor de plant.

De resultaten van deze studie geven aanleiding tot vier belangrijke vraagpunten bij gebruik van routine "grondonderzoek" van substraten, hydroponics en kasgronden en het onderzoek van gewasmonsters in de glastuinbouw.

1. In hoeverre spelen de teeltomstandigheden een rol bij de opname van spoorelementen als gebruik wordt gemaakt van chelaten. Kunnen deze effecten worden gekwantificeerd en kwalitatief worden geduid en zo bruikbaar worden gemaakt voor interpretatie bij de opname door het gewas.
2. Gezien de effecten die kunnen optreden als gevolg van het vormen van complexen tussen metaal spoorelementen en complexvormers is het voor een goede interpretatie van analysecijfers van monsters afkomstig uit kassen van teelten in, substraat, hydroponics dan wel grond, nodig aanpassingen op het gebruik van chelaten of andere complex vormende verbindingen te maken ofwel de bepalingsmethode zodanig aan te passen dat het effect van complexvorming van spoorelementen op de opname door planten daarin tot uitdrukking komt.
3. Dit laatste zou kunnen betekenen dat bijvoorbeeld naast een totaal concentratie van een spoorelement ook de concentratie aan vrije ionen moet worden bepaald in de bodem- of substraatlossing, dan wel waterige extracties daarvan. In deze studie zal ook het effect van diverse groeimedia op de opname van spoorelementen nagegaan dienen te worden.
4. Planten kunnen complexvormende stoffen opnemen. Het ligt voor de hand dat deze in de plant met spoorelementen complexen kunnen vormen. Dit kan een effect zijn van het metabolisme van de plant, maar ook buiten het metabolisme omgaan. In het laatste geval kan het tot gevolg hebben dat bepaalde spoorelementen niet of minder actief in het metabolisme van de plant zullen zijn. In feite functioneren ze dan niet of minder als plantenvoedingsstof en zouden dan als zodanig berekend mogen worden bij interpretatie. In de literatuur worden van zulke effecten meldingen gemaakt. Aanpassing van de interpretatie van gewasanalysecijfers ofwel bepalingsmethoden kunnen dan noodzakelijk zijn. Op deze wijze zou dan mogelijk een nauwkeuriger interpretatie van gewasanalysecijfers tot stand kunnen komen. De huidige normen daarvoor zijn onderhevig aan grote variatie, vaak afhankelijk van een aantal factoren zoals rassenkeus, groeiduur van het gewas en diverse teeltomstandigheden (Benton Jones Jr, 1991). Een meer eenduidige interpretatie zou welkom zijn.

16 Literatuur

Albano J P 2011.

Iron-[S,S'] (FeEDDS) chelate as an iron source for horticultural crop production: Marigold growth and nutrition, spectral properties and photo degradation. HortSci. 46, 1148-1153.

Alvarez-Fernandez A Sierra M A and Lucena J J 2001.

Reactivity of synthetic Fe chelates with soils and soil components. Plant Soil 241, 129-137.

Barak P and Chen Y 1982.

The evaluation of iron deficiency using a bioassay-type test. Soil Sci. Soc. Am. J. 46, 1019-1022.

Barber D A and Lee R B 1974.

The effect of micro-organisms on the absorption of manganese by plants. New Phytol. 73, 97-106.

Benton Jones Jr J 1991.

Plant tissue analysis in micronutrients. In: Mortvedt J J, Cox F R, Shuman L M, Welch R M. (eds)

Micronutrient in Agriculture, Second Edition. Soil Sci. Soc. Amer. 1991, 478-522.

Bravin M N Le Merrer B Denaix L Schneider A and Hinsinger Ph, 2010

Copper uptake kinetics and hydroponically-grown durum wheat (*Triticum turgidum durum L.*) as compared with soils ability to supply copper. Plant Soil 331, 91-104.

Bugter, M. H. J. and Reichwein, A. M. 2007.

pH stability of Fe-chelates in soilless culture. Acta Hort. 742, 61-66.

Buol S W Southard R J Graham R C MacDaniel P A 2003

Soil Genesis and Classification. Iowa State Press, 494pp.

Cadahia C Garcia P and Lucena J J 1988.

Solubility of Fe, Mn, Cu and Zn fertilizers as a function of the substrate type in a drip irrigation system. Acta Hort. 222, 179-186.

Carey J H and Langfort C H 1973.

Photodecomposition of Fe(III)aminocarboxylates. Can. J. Chem. 51, 3665-3670.

Celik H Katkat A V Asik B B and Turan M A 2010.

Effect of foliar-applied humic acid to dry weight and mineral nutrient uptake of maize under calcareous conditions. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 42, 29-38.

Chen Y and Aviad T 1990.

Effects of humic substances on plant growth. In: MacCarthy P. *et al.* (Eds) 1990. Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings. Am. Soc. Agron., Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wisconsin, USA. 161-186.

Degryse F Verma V K and Smolders E 2008.

Mobilization of Cu and Zn by root exudates of dicotyledonous plants in resin-buffered solutions and in soil. Plant Soil 306, 69-84.

De Kreij C Van Elderen C en Binda C P 1990.

Omwisseling van Fe uit Fe-EDTA tegen Cu, Zn, Mn en Ca en adsorptie van Cu aan potgrond. Proefstation voor Tuinbouw onder Glas, Naaldwijk. Intern Verslag nr 5, 16pp.

De Kreij C and Van der Hoeven B 1996.

Effect of humic substances, pH and its control on growth of chrysanthemum in aeroponics. Ninth Intern. Congress Soilless Culture, Jersey 1996 Proceedings, 207-230.

De Kreij C and Paternotte S J 1999.

Root discoloration, growth and micro element uptake of chrysanthemum in aeroponics as affected by iron chelates. Acta Hort. 481, 159-164.

Demeyer, A., N. Cuestermans, F. Benoit and M. Verloo, 1999.

Effect of different Fe-chelates on yield and nutrient uptake of butterhead lettuce in hydroponic vegetable growing. In: D. Anac and P. Martin-Préval (Eds.), Improved Crop Quality by Nutrient Management.

Developments in Plant and Soil Sciences. Vol 86, Springer, The Netherlands

Grčman H Velikonja-Bolta Š Vodnik D Kos B and Leštan D 2001.

EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity. Plant Soil 235, 105-114.

Hangerter R P and Stasinopoulos T C 1991.

Effect of Fe-catalyzed photo-oxidation of EDTA on root-growth in plant culture media. Plant Physiol. 96, 843-847.

- Jones D L 1998.
Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant Soil* 205, 25-44.
- Junk A 1987.
Soil root interactions in the rhizosphere affecting plant availability of phosphorus. *J. Plant Nutr.* 10, 1197-1204.
- Kunhikrishnan A Bolan N S and Naidu R 2011.
Phytoavailability of copper in the presence of recycled water sources. *Plant Soil* 348, 425-438.
- Liao M T Hedley M J Woolley D J Brooks R R and Nichols M A 2000.
Copper uptake and translocation in chicory (*Cichorium intybus* L CV Grassland Puna) and tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill cv Rondo) plants grown in NFT system II. The role of nicotianamine and histidine in xylem sap copper transport. *Plant Soil* 223, 243-252.
- Lindsay W L Hodgson J F and Norvell W A 1967.
The physico-chemical equilibrium of metal chelates in soils and their influence on the availability of micro nutrient cations. *Intern. Soc. Soil Sci. (Scotland 1966) Trans. Comm. II and IV*: 305-316.
- Lindsay W L and Norvell W A 1969.
Equilibrium relationships of Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , and H^{+} with EDTA and DTPA in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33, 62-68.
- Lindsay W L 1972.
Chemical equilibria in soils. Landbouwhogeschool Wageningen. Syllabus of lecture series, pages 12.1-12.13.
- Lucena J J Garate A and Carpena O 1987.
Iron-chelates evaluation in a calcareous soil. *Plant and Soil* 103, 134-138.
- Lucena J J Garate A and Carpena O 1988.
Lolium multiflorum uptake of iron supplied as different synthetic chelates. *Plant and Soil* 112, 23-28.
- Lucena, J.J. and R.L. Chaney, 2007.
Response of Cucumber plants to low doses of different synthetic iron chelates in Hydroponics. *J. Plant Nutrition*, 30, 795-809.
- Manceau A and Matynia A 2010.
The nature of Cu bonding to natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 2556-2580.
- Marschner H and Römheld V 1994.
Strategies of plants for acquisition of iron. *Plant Soil* 165, 261-274.
- Marschner H 1995.
Mineral Nutrition of Higher Plants, Second Edition. Academic Press Limited, London, 889pp.
- Meena H M and Sharma R P 2016.
Long-term effect of fertilizer and amendments on different fractions of organic matter in an acid alfisol. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 47, 1430-1440.
- Mengel K and Kerkby E A 1987.
Principles of Plant Nutrition. Intern. Potash Inst., Bern
- Meychik N Nikolaeva Y Kashunina M and Yermakov I 2014.
Are the carboxylgroups of pectin polymers the only metal-binding sites in plant cell walls? *Plant Soil* 381, 25-34.
- Mortvedt J J 1991. Micronutrient fertilizer technology. In: Mortvedt J J, Cox F R, Shuman L M, Welch R M, (eds). *Micronutrient in Agriculture*. Soil Sci. Soc. Amer. Second Edition 1991, 523-548.
- Nadal, P., L. Hernandez-Apaolaza and J.J. Lucena, 2009.
Effectiveness of N,N'-Bis (2-hydroxy-5-methylbenzyl) ethylenediamine-N,N'-diacetic acid (HJB) to supply iron to dicot plants. *Plant Soil* 325, 65-77
- Nadal, P., C. Garcia-Delgado, D. Hernandez, S. Lopez-Rayó and J.J. Lucena, 2012.
Evaluation of Fe-N,N'-Bis (2-hydroxybenzyl)ethylenediamine-N, N'diacetate (HBED/Fe³⁺) as Fe carrier for soybean (*Glycine max*) plants grown in calcareous soil. *Plant Soil* 360, 349-362.
- Nambiar E K S and Cottenie A 1970.
Nickel uptake by barley seedlings in relation to peat addition. *Pedology* 20, 86-94.
- Natarajan P and Endicott J F 1973.
Photoredox behaviour of transition metal-ethylenediaminetetraacetate complexes. A comparison of some group VIII metals. *J. Phys. Chem* 77, 2049-2054.
- Nortemann B 1999.
Biodegradation of EDTA. *Applied Microbiology and Biotechnology* 51, 751-759.

- Norvell W A and Lindsay W L 1969.
Reactions of EDTA complexes of Fe, Zn, Mn, and Cu with soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33, 86-91.
- Norvell W A 1972.
Equilibria of metal chelates in soil solution. In: Mortvedt J J, Giordano P M and Lindsay W L. Micronutrients in Agriculture, Soil Sci. Soc. Amer. Madison Wisconsin, 115-138.
- Norvell W A 1991.
Reactions of metal chelates in soil and nutrient solutions. In: Mortvedt J J *et al.* 1991. Micronutrients in Agriculture. Soil Sci Soc. Amer. 2nd edition, Madison. Book series no 4, 187-227.
- Nowack B und Baumann U 1998.
Biologischer Abbau der photolyseprodukte von Fe(III)EDTA. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 26, 104-108.
- Olsen S R 1972.
Micronutrient interactions. In: Mortvedt J J , Giordano P M and Lindsay W L 1972. Micro nutrients in Agriculture. 243-264.
- Owen Plank C 1914.
Plant Analysis Handbook for Georgia. Cooperative Extension Services/The university of Georgia College of Agriculture/Athens, 64pp.
- Parker D R Aquilera J J and Thomason 1992.
Zinc-phosphorus interactions in two cultivars of tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) grown in chelate-buffered nutrient solutions. Plant Soil 143, 163-177.
- Peterson J C 1982.
Effects of pH upon nutrient availability in a commercial soilless root medium utilized for floral crop production. Ohio Agric. Res. Dev. Center, Circular 268, 16-19.
- Ram N and Raman K V 1984.
Stability constants of complexes of metals with humic and fulvic acids under non-acid-conditions. Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. 147, 171-176.
- Rauthan B S and Schnitzer M 1981.
Effects of a soil fulvic acid on the growth and nutrient content of cucumber (*Cucumis sativus*) plants. Plant Soil 63, 491-495.
- Richard P U Kretzschmar R and Krammer S H 2007.
Dissolution mechanism of goethite in the presence of siderophores and organic acids. Geochimica et Cosmochimica acta 71, 5635-5650.
- Roletto E Barberis R and Zelano V 1982.
Gel filtration and absorption spectroscopic investigations on humic substances from organic fertilizer. Plant Soil 66, 383-390.
- Schäider L A Parker D R and Sedlak D L 2006.
Uptake of EDTA-complexed Pb, Cd and Fe by solution- and sand-cultured Brassica juncea. Plant and Soil 286, 377-391.
- Schenkeveld W D C Rechwein A M Temminghoff E J M Van Riemsdijk W H 2007.
The behaviour of EDDHA isomers in soils as influenced by soil properties. Plant Soil 290, 85-102.
- Schenkeveld W D C Dijkster R Rechwein A M Bugter M H J Temminghoff E J M Van Riemsdijk W H 2008.
The effectiveness of soil-applied FeEDDHA treatments in preventing iron chlorosis in soybean as a function of the o,o-FeEDDHA content. Plant Soil 303, 161-176.
- Schenkeveld W D C Temminghoff E J M Reichwein A M and Van Riemsdijk W H 2010.
FeEDDHA-facilitated Fe uptake in relation to the behaviour of FeEDDHA components in soil-plant system as a function of time and dosage. Plant Soil 332, 69-85.
- Schenkeveld W D C Rechwein A M Bugter M H J Temminghoff E J M Van Riemsdijk W H 2010a.
Performance of soil-applied FeEDDHA isomers in delivering Fe to soybean plants in relation to the moment of application. J. Agric. Food Chem. 58, 12833-12839.
- Schenkeveld W D C Hoffland E Reichwein A M Temminghoff E J M and Van Riemsdijk W H 2012.
The biodegradability of EDDHA chelates under calcareous soil Conditions. Geoderma 173-174, 282-288.
- Schnitzer M and Hansen E H 1970.
Organic-Metallic interactions in soil. 8. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes. Soil Sci. 109, 333-340.
- Schnitzer M and Khan S U 1972.
Reactions of humic substances with metal ions and hydrous oxides. In : Schnitzer M and Khan S U. Humic substances in the environment. Marcel Dekker, inc. New York, 203-251.

- Schnitzer M and Ghosh K 1982.
Characteristics of water-soluble fulvic acid-copper and fulvic acid-iron complexes. *Soil Sci.* 134, 354-363
- Schnitzer M 1986.
The synthesis, chemical structure, reactions and functions of humic substances.
Congres paper of a lecture presented on Congress on Humic Substances, March 1986, Milano.
- Smilde K W 1975.
Micronutrient requirements of chrysanthemums grown on peat substrates. *Acta Hort.* 50, 101-113.
- Smolders E Versieren L Shuofei D Mattioli N 2013
Isotopic fractionation of Zn in tomato plants suggest the role of root exudates on Zn uptake. *Plant Soil* 370, 605-613.
- Sonneveld C 1970.
De invloed van enkele Fe meststoffen op de mangaanopname van sla (teeltjaar 1970). Intern Rapport
Proefstation voor de Groente- en Fruitteelt onder glas te Naaldwijk 347/70, 8pp.
- Sonneveld C and Voogt S J 1975.
Studies on the manganese uptake of lettuce on steam-sterilised glasshouse soil. *Plant Soil* 42, 49-64.
- Sonneveld C 1979.
Changes in chemical properties of soil caused by steam sterilisation. *In: Mulder D (ed) Soil Desinfestation*, Elsevier, Amsterdam, 39-50.
- Sonneveld C and De Bes S S 1983.
Relationship between analytical data of plant sap and dried material of glasshouse crops. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 14, 75-87.
- Sonneveld C and De Bes S S 1984.
Micro nutrient uptake of glasshouse cucumbers grown on rockwool. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 15, 519-535.
- Sonneveld C and Voogt W 1985.
Studies on the application of iron to some glasshouse vegetables grown in soilless culture. *Plant Soil* 85, 55-64.
- Sonneveld C and De Bes S S 1988.
Interpretation of analytical data of tissue tests. *Acta Hort.* 222, 147-153.
- Sonneveld C and Voogt W 2001.
Chemical analysis in substrate systems and hydroponics - use and interpretation. *Acta Hort.* 548, 247-259.
- Sonneveld C 2002.
Composition of Nutrient solutions. *In: Savvas D and Passam H (ed) Hydroponic Production of Vegetables and Ornamentals*. Embryo Publications, Athens, 179-210.
- Sonneveld C and Voogt W 2009.
Plant Nutrition of Greenhouse Crops. Springer, Dordrecht Heidelberg London New York, 431 pp.
- Sonneveld C and Voogt W 2009a.
Determination of micro nutrients in substrates by water extraction and interpretation of the analytical data. *Acta Hort.* 819, 87-98.
- Sonneveld C and Voogt W (2012)
Fe, Mn and Zn addition to nutrient solutions for tomato and cucumber growing in inert substrates. *Acta Hort.* 947, 33-43.
- Sonneveld C en Voogt W 2015.
De invloed van Fe-chelaat typen, pH en Zn concentraties op de spoorelementen opname bij komkommer. Wageningen UR Glastuinbouw, Wageningen/Bleiswijk, 16pp.
- Sonneveld C and Voogt W. 2018.
Effects of some chelate types on the uptake of Fe, Mn, Zn and Cu by greenhouse crops grown in inert substrate.growing media (on press)
- Sposito G Holtzclaw K M Le Vesque C S and Johnston C T 1982.
Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: II. Comparative study of the fulvic acid fraction. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 46, 265-270.
- Stevenson F J 1991.
Organic matter-micronutrient reactions in soil. *In: Mortvedt J J et al. Micronutrients in Agriculture*. Soil Sci. Soc.Amer. 2nd edition. SSSA Books Series no 4, 145-186.
- Takagi S Nomoto K and Tsunematsu T 1984.
Physiological aspect of mugeneic acid, a possible phytosiderophore of graminaceous plants. *J. Plant Nutrition* 7, 469-477.

- Takamatsu T Kusakabe R and Yoshida T 1983.
Analysis of metal-humic acid interaction by paper chromatography using humic acid-impregnated filter paper. *Soil Sci.* 136, 371-381.
- Vadas T M Zhang X Curran A M and Ahner B A 2007.
Fate of DTPA, EDTA and EDDS in hydroponic media and effects on plant mineral nutrition. *J. Plant Nutr.* 30, 1229-1246.
- Van den Ende J 1991.
Supersaturation of soil solutions with respect to gypsum. *Plant Soil* 133, 65-74.
- Van Peer R Van Kuik A J Rattink H and Schipper B, 1990.
Control fusarium wilt in carnation grown on rockwool by *Pseudomonas* sp. strain WCS 4171 and by Fe-EDDHA. *Neth. J. Plant Path.* 96, 119-132.
- Vaughan and Mac Donald 1976.
Some effects of humic acids on cation uptake by parenchyma tissue. *Soil Biology and Biochemistry* 8, 415-421.
- Vaughan D 1986.
Effect of humic substances on metabolic processes in plants. Congress paper of a lecture presented on Congress on Humic Substances, March 1986, Milano.
- Verloo M G 1980.
Peat as a natural complexing agent for trace elements. *Acta Hort.* 99, 51-56.
- Voogt W and Sonneveld C 2009.
The effects of Fe-chelate type and pH on substrate grown roses. *Acta Hort.* 819, 411-417.
- Voogt W and Sonneveld C. 2017.
Zn availability in nutrient solutions for cucumber (*Cucumis sativus* L.) in hydroponics as affected by Fe chelates and pH. *Acta Hort.* 1176. ISHS 2017. DOI 10.17660/ ActaHortic.2017.1176.13
- Voogt W en De Kreijl C 1993.
Bemesting ijzerchelaten. *Groenten en Fruit/Glasgroenten* 48 no 38, 32-33.
- Voogt W and IJdo M 2014.
Fe-polyphosphate formulations as replacement for Fe-chelates in nutrient solutions: Preliminary experiments with cucumber (*Cucumis sativus* L.) in hydroponics. *Acta Hort.* 1034, 583-589.
- Wallace A 1971.
⁶⁵Zn and ⁵⁴Mn uptake by bush beans. In: Wallace A 1971. Regulation of the Micro nutrient Status of Plants by chelating Agents and other Factors, Arthur Wallace California USA, 86-90.
- Wallace A 1971a.
The competitive chelation hypothesis of lime induced chlorosis. . In: Wallace A 1971. Regulation of the Micro nutrient Status of Plants by chelating Agents and other Factors, Arthur Wallace California USA, 230-239.
- Wallace A 1971b.
Current status of the use of metal chelates in plant nutrition. In: Wallace A 1971. Regulation of the Micro nutrient Status of Plants by chelating Agents and other Factors, Arthur Wallace California USA, 240-246.
- Wallace A 1971c.
On the ratio of iron to chelating agent absorbed by plants as measured by ⁵⁹Fe and ¹⁴C tracers. In: Wallace A Regulation of the Micro nutrient Status of Plants by chelating Agents and other Factors, Arthur Wallace California USA, 40-42.
- Wallace A 1971d.
⁵⁹iron uptake by Hawkeye and PT54619-5-1 soybeans. In: Wallace A 1971. Regulation of the Micro nutrient Status of Plants by chelating Agents and other Factors, Arthur Wallace California USA, 13-16.
- Wallace A 1980a.
Effect of excess chelating agent on micronutrient concentrations in bush beans grown in solution culture. *J. Plant Nutr.* 2, 163-170.
- Wallace A 1980b.
Effect of chelating agent on uptake of trace metals when chelating agents are applied to soil in contrast to when they are applied to solution cultures. *J. Plant Nutr.* 2, 171-175.
- Ylivainio K 2010.
Effects of iron(III)chelates on the solubility of heavy metals in calcareous soils. *Env. Pollution* 158, 3194-3200.

Bijlage 1 Interpretatie Effecten natuurlijke complexvormers

Groeiverbetering en voedingsopname bij gebruik van natuurlijke organische complexvormers; een interpretatieprobleem

In studies naar groeiverbetering en verbeteringen in de opname van nutriënten door toepassingen van humusachtige verbindingen worden nogal eens conclusies getrokken op wat wankelende basis. Dit geldt dan veelal vooral de conclusies aangaande de opname van nutriënten. Wat is namelijk het geval: de opgenomen nutriënten worden soms uitgedrukt op de oppervlakte of een andere eenheid van het proefvak daaraan gerelateerd. Dus bijvoorbeeld per m², 2m², pot, bak, plant enz. In andere gevallen wordt het uitgedrukt op het vers geoogste gewas of op de droge stof van het gewas. Dus in g of mg per kg droog of vers gewas. De twee uitdrukkingswijzen verschillen principieel en onderzoekers blijken zich dit niet altijd bewust. Eén en ander kan leiden tot misinterpretaties, die later in deze bijlage zullen worden toegelicht. Kort gezegd: gaat het om de opgenomen hoeveelheid of om de concentratie in de plant. Allereerst een voorbeeld waarbij de verschillen blijken uit de volgende genoemde publicatie.

Celik H *et al.* 2010. Effect of foliar-applied humic acid to dry weight and mineral nutrient uptake of maize under calcareous conditions. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 42, 29-38.

In genoemd onderzoek werd studie gemaakt van bespuiting van mais met humuszuren van een bepaald handelsmerk vermeld als Liquid Delta humat 12%, geproduceerd door Delta chemical Cooperation Ankara. Grondstof voor bereiding was leonardite.

De proef werd uitgevoerd met planten in potten van ruim 5 l inhoud en per pot werd 5 kg teelaarde gebruikt. Deze bestond uit grond van een buitenperceel, al of niet met CaCO₃ gemengd, afhankelijk van de behandeling. De potten werden in een kas geplaatst en bemest met 500 mg N, 400 mg P, 500 mg K en 2.5 mg Zn per pot waarvoor NH₄NO₃, H₂PO₄ en ZnSO₄ werden gebruikt als meststoffen.

In een factorenproef werden de volgende behandelingen toegepast:

Factor pH. Grond in de potten waaraan de volgende gewichtsprocenten CaCO₃ waren bijgemengd: 0, 5, 10, 20 en 40.

Bladbespuiting met humus zuren, 0, 0.1, en 0.2% oplossing. De bespuiting werd tweemaal uitgevoerd 20 en 35 dagen na opkomst van de zaden.

De oorspronkelijke grond had de volgende textuur: sandy clay, 45% sand, 15% silt and 40% clay. 0.22% CaCO₃, pH 7.3 and 1.3% organic matter.

De oogst van het gewas had plaats na 2 maanden, waarbij het gehele bovengrondse gewas werd geoogst. Dit werd gespoeld met "tap" water en daarna tweemaal met deionized water en 3 dagen gedroogd bij 70° C. Het totaal aan droge stof werd gewogen, de meeste hoofd- en spoorelementen in de droge stof werden bepaald en de resultaten werden uitgedrukt in mg per pot, dus per proefvak.

In de Tabel B.1 zijn de droge stof producties vermeld.

Tabel B1.1

Droge stof producties in g pot-1 (afgerond).

CaCO ₃	Bespuiting met humic acid			
	0	0.1%	0.2%	Gem.
0%	40	42	45	42a
5	39	37	37	38b
10	41	38	35	38b
20	23	31	33	29c
40	5	21	16	14d
Gem.	29	34	33	

Tussen de CaCO_3 behandelingen werden betrouwbare verschillen gevonden, maar tussen de HA bespuitingen niet. Wel waren betrouwbare interacties aanwezig; de bespuiting met humuszuren heeft effect bij de twee hoogste CaCO_3 doseringen en bij de lagere doseringen niet. Voor een nadere bestudering van de stof is uit de behandelingen is een keuze gemaakt en wel de behandelingen: 0 CaCO_3 /0HA-bespuiting, 20/0, 0/0.1 en 20/0.1. Deze keuze is gemaakt om een standaard behandeling (0 CaCO_3) al of niet bespoten met HA te vergelijken met een behandeling met een duidelijke groeireductie al of niet met HA bespoten. In Tabel B.2 zijn de opnamen van verschillende nutriënten vermeld in mg per pot.

Tabel B1.2

Droge stof productie in g per pot en opname van nutriënten in mg per pot, dus beide per proefvak.

CaCO ₃ /HA	Droge stof	Hoofdelementen				
		N	P	K	Ca	Mg
0/0	39.79	533.63	99.54	763.17	138.22	139.29
20/0	23.43	394.58	28.76	426.99	108.90	75.88
0/01	41.83	464.15	90.82	836.31	146.54	137.99
20/01	30.99	369.86	41.62	647.37	117.87	95.67
Spoorelementen						
	Fe	Cu	Mn	Zn	Na	
0/0	2.88	0.49	2.79	0.25	5.56	
20/0	1.64	0.19	2.99	0.20	3.44	
0/01	1.98	0.46	2.64	0.45	5.59	
20/01	1.36	0.23	1.73	0.19	4.21	

In Tabel B1.2 zijn de gegeven hoeveelheden uit Tabel B1.3 omgerekend naar hoeveelheden per hoeveelheid geoogst gewas, met name droge stof. Als eenheid is hiervoor mol gekozen zoals gebruikelijk is in heel dit verslag. Voor de omrekening werd de volgende formule gebruikt.

$$\text{mmol per kg droge stof} = \frac{\text{mg nutriënten opgenomen per pot} \times 1000}{\text{g droge stof per pot geoogst} \times \text{mol gewicht}}$$

Tabel B1.3.

Gehalten nutriënten uitgedrukt in mmol per kg droge stof.

CaCO ₃ /HA	Droge stof	Hoofdelementen				
		N	P	K	Ca	Mg
0/0	39.79	958	81	491	87	144
20/0	23.43	1203	40	466	116	133
0/01	41.83	793	70	511	87	136
20/01	30.99	852	43	534	95	127
Spoorelementen						
	Fe	Cu	Mn	Zn	Na	
0/0	1.29	0.194	1.28	0.096	6.08	
20/0	1.25	0.128	2.32	0.131	6.38	
0/01	0.85	0.173	1.15	0.164	5.81	
20/01	0.79	0.117	1.02	0.094	5.91	

Voor corn (irrigated, whole plant sampling) worden de volgende grenswaarden (sufficient range) afgegeven in het Plant Analysis Handbook for Georgia (Owen Plank, 1914).

N 3.5-5.0; P 0.3-0.5; K 2.5-4.0; Ca 0.3-0.7; Mg 0.15-0.45% van de droge stof

Mn 20-300; Fe 50.-250; Cu 5-20; Zn 20-60 mg per kg droge stof

Dit geeft de volgende waarden van de ondergrenzen, dus min of meer de juist "voldoende" waarden.

N 2500; P 97; K 639; Ca 75; Mg 62; Mn 0.36; Fe 0.89; Cu 0.079; Zn 0.31 mmol per kg droge stof

Bij beoordeling van de gehalten, zoals vermeld in Tabel B 1.3 moeten we het volgende concluderen:

- Voor de N gehalten van het gewas moeten we constateren dat de waarden behoorlijk beneden de ondergrens liggen. Waarschijnlijk heeft het gewas dus N-gebrek gehad of heeft daar dicht bij gezeten. Dit zou niet verwonderlijk zijn, want de hoeveelheid N die opgenomen is (zie Tabel B1.2 ligt op of dichtbij de toegediende hoeveelheid van 500 mg per pot. Zeker als bedacht wordt dat de aanwezige hoeveelheid in de wortels bij de oogst niet is meegenomen in de oogst van het gewas. Bovendien is door bespuiting het gehalte zeker niet gestegen. De wat hogere N concentratie bij behandeling 20/0 hangt waarschijnlijk samen met de lage droge stof productie. Minder gewas geeft de mogelijkheid van meer opname per eenheid droge stof in situatie van gebrek.
- Wat P betreft zijn de gehalten bij de hoge CaCO₃-gift sterk verlaagd en zou dit de oorzaak van de groeivermindering kunnen zijn. Maar de P-opname wordt niet door bespuiting met HA verhoogd. Dus ook dit valt af als factor voor de groeistoring.
- De K-gehalten van het gewas liggen redelijk dicht bij de voldoende grens en vertonen weinig variatie. Ook hier ligt de opname ongeveer gelijk met de toegediende hoeveelheid van 500 mg per pot.
- De gehalten aan Ca en Mg liggen op een voldoende hoog niveau en tonen weinig variatie. Mogelijk liggen de Ca gehalten wat hoger bij de CaCO₃-toediening.
- Het valt op dat de Fe gehalten bij de behandelingen die bespoten zijn met HA zijn verlaagd ten opzichte van de niet bespoten behandelingen. Dit zou in tegenstelling zijn met het optreden van Fe-gebrek als oorzaak van groeistoring. Maar totaal Fe concentraties in het gewas zijn een slechte maat voor het verklaren van Fe-gebrek.
- Cu lijkt verlaagd te worden door zowel de kalk gift als de bespuiting. Maar de gehalten in het gewas lijken voldoende hoog.
- Voor Mn is het hoge gehalte bij de hoge kalkgift zonder bespuiting opvallend, maar op zich zijn de gehalten meer dan voldoende hoog.
- Voor wat Zn betreft variëren de gehalten behoorlijk, maar vertonen daarin geen systematiek met de opbrengst. Wel zijn alle gehalten laag.

Door de toediening van CaCO_3 is een sterke groeireductie ontstaan, waardoor de opbrengst komt te liggen op 59% van de controle. Door bespuiting met humus zuren treedt groeiverbetering op, waardoor de opbrengst komt te liggen op 78% van de controle. Het opbrengstverlies is dus tot de helft teruggebracht. Bij een sterke verhoging van de pH kan verwacht worden dat groeistoring optreedt als gevolg van een verminderde opname van P en van spoorelementen; vooral Fe en Mn zijn daarvoor bekend. Voor de P opname is dit inderdaad het geval. Maar de HA bespuiting heeft de P opname niet verbeterd en kan dus niet de oorzaak zijn van de groeiverbetering. Zn is weliswaar te laag, maar dit vertoont geen relatie met het groeiherstel. Het Mn gehalte is voldoende hoog, dus ook dat kan geen oorzaak zijn. Blijft over het Fe gehalte, wat de merkwaardigheid vertoont dat het verlaagd is door de HA bespuitingen en niet door de hoge kalkgift. Het is moeilijk daardoor de groeiverbetering te verklaren. Nu kan algemeen worden gesteld dat het totaal Fe gehalte van bladeren een slechte maat is voor het verklaren van het optreden van Fe gebrek en dat het daarbij zou gaan om het oplosbare Fe in de plant. Het toepassen van HA bespuiting zou echter het Fe in de plant kunnen mobiliseren, omdat HA de plant kan binnendringen (Vaughan and MacDonald, 1976). In hun onderzoek met beet root schijven toonden zij dit aan. Het effect op de opname van diverse kationen verschilde; Fe was niet in het onderzoek opgenomen. Als in het hier besproken onderzoek ook HA via het blad zou zijn opgenomen, dan zou mobilisatie van Fe in de plant inderdaad de reden kunnen zijn van de groeiverbetering. De verlaging van het Fe gehalte zou daar ook mee samen kunnen hangen doordat bij een verhoging van de mobiliteit ook de Fe-exudatie via de wortel toegenomen kan zijn. Het moet echter bij deze veronderstellingen blijven.

De eindconclusie in de publicatie dat onder kalkrijke condities in de grond de toepassing van HA bespuiting een goede methode is om plantengroei en mineralen opname te verbeteren is wel erg kort door de bocht. Hierbij worden oorzaken en gevolgen echt door elkaar gehaald.

Maximaal zou het kunnen worden:

Onder kalkrijke condities in de grond kan bij groeistoring verbetering optreden door bespuiting van HA. Deze bespuiting kan de storing in de opname of de mobiliteit van één of meer minerale elementen, verantwoordelijk voor die groeistoring, verbeteren. Daardoor zal de plant groeiherstel vertonen. Als gevolg daarvan (volume vergroting) zal de plant ook meer van de overige benodigde minerale elementen opnemen. Voorlopig is het in het beschreven geval niet echt duidelijk welk(e) element(en) de aanleiding tot de groeiverbetering wa(s)(ren). Aangenomen dat de HA zelf niet de aanleiding tot de groeiverbetering is geweest, wat op voorhand ook niet mag worden uitgesloten. Voorlopig zal het bij deze hypothese moeten blijven.

Bijlage 2 Complexatie en interpretatie van analyseresultaten

Effecten van complexvorming op de interpretatie van analyse resultaten van monsters van teelten in grond, andere teeltmedia en hydroponics.

Bij het onderzoek van monsters van grond, substraten en hydroponics op hoofd- en spoorelementen ten behoeve van controle op plantenvoeding komen duidelijke verschillen naar voren voor wat betreft de voorkomende concentraties in het wortelmilieu, vooral als bij het onderzoek verschillende extractiemiddelen worden gebruikt. Dit heeft dan ook belangrijke consequenties voor interpretaties bij analyseresultaten van monsters uit het wortelmilieu. Voor teelten onder glas zijn de methoden vooral gebaseerd op de samenstelling van de bodemoplossing, waarvoor de bodemoplossing als zodanig of water als extractiemiddel worden toegepast. Dit omdat de verschillen in groeimedia en teeltwijzen zeer groot zijn en een vergelijking van de interpretatie waarden van analyseresultaten van verschillende groeimedia alleen op basis van de samenstelling van de bodemoplossing een redelijk perspectief kan bieden. Gezien de variatie in groeimedia in deze bedrijfstak, kan echter niet zonder meer verwacht worden dat een eenduidige interpretatie voor alle groeimedia tot stand zal komen. Alleen al de grondsoorten waarin op traditionele wijze geteeld wordt variëren bijvoorbeeld van humusarme zandgrond en matig zware kleigrond naar veengrond met een hoog gehalte aan organische stof. Voorts wordt een scala aan substraatmaterialen gebruikt, zoals venig materiaal met een gehalte organische stof van wel 90% of meer en minerale wol met een organische stof gehalte van een paar procent, wat in het laatste geval geen natuurlijke oorsprong heeft, maar afkomstig is van het bindmiddel om de vezels bijeen te houden. Toch bevatten beide materialen een hoog volume water onder teeltomstandigheden. In het eerste geval is het de organische stof die het waterhoudend vermogen aanbrengt en in het laatste geval de minerale vezels. Als voor al deze materialen een onderzoeksmethoden op basis van een niet waterige extractie ontwikkeld zouden worden, dan zou dit tot gevolg hebben dat bij interpretatie van de analyse data veel factoren ingepast zouden moeten worden om de beschikbaarheid van voedingselementen voor de plant te kunnen schatten. De samenstelling van de bodemoplossing lijkt vooralsnog de best bruikbare methode om met invoering van zo weinig mogelijk variabelen een interpretatiesysteem te voor analyseresultaten te ontwikkelen voor de diverse teeltsystemen die in de glastuinbouw gebruikt worden. Voor sommige teeltsystemen kan de bodemoplossing direct worden bemonsterd en soms is een waterige extractie nodig van waaruit de samenstelling van de bodemoplossing eenvoudig benaderd kan worden. In Tabel B.2.1 zijn gemiddelde concentraties aan minerale elementen voor de bodemoplossing opgenomen voor de belangrijkste hoofd- en spoorelementen zoals deze in de glastuinbouw worden gevonden of worden geadviseerd als streefwaarden.

Tabel B2.1

Concentraties in de bodemoplossing bij teelten in grond, venige substraten en hydroponics.

Bepaling	Grond		Venig substraat		Hydroponics	
	Abs. ^{1,2}	Rel.	Abs. ^{3,4}	Rel.	Abs. ⁵	Rel.
EC dS m ⁻¹	6.3		2.26		3.0	
NH ₄ mmol l ⁻¹	0.39		1.23		<0.5	
K	6.9	25	4.58	40	8.0	44
Na	12.8	47	1.76	15	-.-	-.-
Ca	19.7	72	4.23	37	6.5	36
Mg	8.0	29	3.20	28	3.0	17
NO ₃	27.5	100	11.39	100	18.0	100
Cl	13.8	28	1.27	11	-.-	-.-
SO ₄	15.4	33	3.24	28	3.5	19
P	0.31	1.1	1.74	15	0.9	5
Fe μmol l ⁻¹	(30)	0.11	15.54	0.14	25	0.14
Mn	(3)	0.011	9.98	0.087	7	0.039
Zn	(2)	0.007	6.36	0.056	7	0.039
B	(80)	0.29	17.90	0.16	50	0.28
Cu	(2)	0.007	0.83	0.007	1.5	0.008
Mo	(1)	0.004	0.14	0.001	-.-	-.-

1 – Sonneveld *et al.* 1990; 2 – Sonneveld en Voogt, 2001; 3 – Sonneveld and Van Elderen, 1994;

4 – Sonneveld and Voogt, 2007; 5, Sonneveld en Straver, 1994.

De gegevens voor grond voor de hoofdelementen zijn verkregen van Sonneveld *et al.* (1990). De spoorelementen zijn afgeleid van bepalingen met behulp van het 1 : 2 volume extract uit een onderzoek van Sonneveld en Voogt, 2001. De waarden in de bodemoplossing zijn berekend door met een verdunningsfactor van 4 ten opzichte van de bodemoplossing rekening te houden. Deze verdunningsfactor is berekend uit gegevens voor hoofdelementen. Het is echter niet bekend of op deze wijze een redelijke schatting van concentraties spoorelementen in de bodemoplossing wordt verkregen. Daarom zijn de berekende waarden ook tussen haakjes geplaatst. De gegevens voor venige substraten zijn voor hoofdelementen verkregen van Sonneveld en Van Elderen, (1994) en voor spoorelementen van Sonneveld en Voogt, 2007. Voor hydroponics zijn de streefwaarden in het wortelmilieu voor de komkommerteelt in steenwol bij recirculatie van het drainwater genomen volgens Sonneveld en Straver, (1994).

Het zal duidelijk zijn dat de herkomst van de data in Tabel B.1 niet volledig vergelijkbaar zijn. Soms spelen de "toevallig gevonden waarden" een flinke rol en soms de via onderzoek en ervaring vastgestelde "advieswaarden". Dit is eigen aan het gepresenteerde materiaal, omdat nu eenmaal niet beschikt wordt over materiaal dat op onderling volledig vergelijkbare wijze verzameld is.

Het meest opvallende verschil tussen de waarden voor de diverse groeimedia is de hoge EC-waarde bij de teelt in grond. Dit is voor een groot deel te verklaren uit het feit dat de EC een maat is voor de osmotische potentiaal van de bodemoplossing. Deze eenheid wordt in de glastuinbouw gebruikt als sturende factor in verband met plant- en productkwaliteit. Bij deze sturing worden naast restzouten ook plantenvoedingsstoffen gebruikt. Daarom zijn de gehalten aan plantenvoedingsstoffen naast absoluut ook relatief ten opzichte van het NO₃ gehalte weergegeven. Dan valt voor de teelt in grond het relatief lage K-gehalte en het relatief hoge Ca-gehalte op. Ook voor P is de waarde relatief laag bij grond; dit hangt samen met de lage oplosbaarheid van de P-verbindingen in grond als teeltmedium. Bij de spoorelementen zijn de verschillen relatief groot bij Mn. Het verschil in concentratie tussen hoofd- en spoorelementen – wat alleen al duidelijk wordt gedemonstreerd door de uitdrukkingswijze, van mmol naar μmol per liter - zorgt er voor dat bij spoorelementen doorgaans relatief veel meer complex vorming kan plaats vinden dan bij hoofdelementen.

Ook uit de toediening wordt dit duidelijk, want synthetisch geproduceerde chelaten worden bijvoorbeeld toegediend op μmol basis evenals alle spoorelementen en hoofdelementen op mmol basis. Verder is bekend dat natuurlijke organische verbindingen die complexen vormen in de bodemoplossing meestal slechts aanwezig zijn in concentraties van enkele mmol l^{-1} . Voor hoofdelementen kan complex vorming dus slechts een ondergeschikte rol spelen, gezien de concentraties die gevonden worden aan complexvormende verbindingen. Voor spoorelementen ligt dit dus geheel anders, omdat voldoende organische verbindingen in de bodemoplossing aanwezig zijn om de gangbare gehalten spoorelementen min of meer volledig als complex te binden. Wat voor sommige spoorelementen ook gebeurt.

Bij grondonderzoek op spoorelementen moet dus wel degelijk rekening worden gehouden met het effect van complexvorming. Als een voedingselement namelijk complexen vormt wordt de opname door de plant beïnvloed. Dit kan zowel in positieve als in negatieve zin het geval zijn. Maar eerst een overzicht van de rol van complexvorming bij de opname van mineralen.

Minerale elementen bereiken de plantenwortel op drie manieren en wel door interceptie van de wortel, door mass flow en door diffusie. Marschner, (1997) in zijn standaardwerk (sectie 13.2.1) laat zien aan de hand van gegevens van Barber, (1984) voor mais dat interceptie een beperkte rol speelt en beide andere processen een veel grotere rol spelen bij de opname van mineralen, variërend naar element. Dit betekent niet dat het ook bij teelten onder glas zo ligt. Van den Ende, (ongepubliceerde data) echter berekende voor teelten in grond dat voor alle hoofdelementen in de glastuinbouw met de mass flow voldoende mineralen naar de plantenwortel worden getransporteerd om deze van de benodigde voedingsstoffen te voorzien, met uitzondering van fosfaat. Hij voerde zijn berekeningen uit met behulp van gemeten water verbruiken door de plant en de gemiddelde minerale samenstelling van de bodemoplossing van een groot aantal monsters uit kassen.

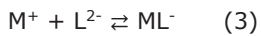
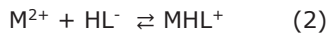
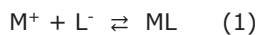
Een volgend item bij de opname is de aard van de verbinding en de neiging tot complexvorming. Zoals opgemerkt, zal het vormen van complexen bij hoofdelementen geen grote rol spelen bij de opname, gezien de relatief geringe concentraties van complexvormers in de bodemoplossing. Bij spoorelementen echter wel. Verder zullen alleen positief geladen ionen en dan vooral de meer-waardig geladen ionen gemakkelijk complexen vormen. Dit betekent dus dat dit het geval kan zijn voor Fe, Mn, Zn en Cu en eventueel Ni. B en Mo komen voornamelijk voor als anion en worden dus niet door complexvorming beïnvloed.

Een volgend item wat speelt bij complexvorming is dat er sterke aanwijzingen zijn dat planten mineralen opnemen als vrije ionen. In dat geval speelt dus de stabiliteitsconstante een belangrijke rol; een hoge waarde daarvan betekent dat relatief weinig vrije ionen aanwezig zullen zijn in verhouding tot die welke complex gebonden zijn. Dit hangt af van de aard van het metaal en van het complex. De fabrieksmatig geproduceerde typen geven veelal veel hogere waarden dan de natuurlijk gevormde.

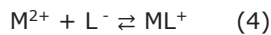
Spoorelementen die aan het wortel oppervlak in evenwicht komen met complexen waarmee zij een evenwicht vormen bij een hoge stabiliteitsconstante hebben relatief lage concentraties vrije ionen waardoor ze minder opgenomen worden dan die welke een lage stabiliteitsconstante hebben met de aanwezige complexen. Het is duidelijk dat ook de aanwezige complexvormer(s) kunnen worden opgenomen. Deze kunnen met in de plant aanwezig metaal-spoorelementen weer complexvorming aangaan. Niet geheel duidelijk is of ook een complex als geheel, dus complexvormer met metaal wordt opgenomen. Het is in ieder geval wel duidelijk dat bij onderzoekresultaten van plant analyses rekening moet worden gehouden met eventuele complex vorming in de plant en aanpassing daarop bij interpretatie. Het is mogelijk dat een deel van minerale (spoor)elementen in de plant zodanig als complex gebonden is dat het niet beschikbaar is in het metabolisme van de plant. Anderzijds kan zeker niet worden uitgesloten dat binding aan organische complexen juist een functie heeft bij bepaalde voedingselementen. Denk hierbij bijvoorbeeld aan het element Cu, dat zowel in de grond als in de plant vrijwel altijd min of meer volledig aan complexen gebonden wordt aangetroffen. De functie kan ook bestaan uit een grotere mobiliteit in de plant en daardoor een beter transport.

Aanwezigheid van een organische verbindingen die met metaalionen een complex vormen kan het transport in de grond en de opname door de plant van dat metaal zowel bevorderen als vertragen. Beide processen zijn onafhankelijk en kunnen dus zowel in dezelfde richting als tegengesteld op de opname werken. Als hier van een organische verbinding wordt gesproken kan zowel aan een chelaat als aan een natuurlijke organische verbinding worden gedacht. Daarnaast worden ook complexen gevormd met negatief geladen minerale verbindingen die in de grond voorkomen. Met een chelaat wordt als regel een complexe organische verbinding bedoeld die kunstmatig wordt bereid, zoals deze in de tuinbouw worden gebruikt, zoals met name EDTA, EDDHA en DTPA. Natuurlijke organische stoffen kunnen eveneens een complexe samenstelling hebben en worden bijvoorbeeld in de grond gevormd, zoals humus zuren. Minerale verbindingen die complexen kunnen vormen zijn bijvoorbeeld OH^- , H_2PO_4^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , enz.

Volgende situaties zijn dus mogelijk:



Maar ook andere vormen zijn mogelijk, zoals:



Gemakshalve is in de voorbeelden ook gebruik gemaakt van éénwaardige ionen. Juist deze ionenvormen gaan niet gemakkelijk over tot complexvorming. Dit gebeurt bij voorkeur met meerwaardige ionen. Voor de begripsvorming maakt dit echter geen verschil. Wat duidelijk gemaakt wordt, is dat complexen soms toch een lading hebben, positief of negatief, en dan in gedrag sterk kunnen verschillen met de neutrale – niet geladen – vormen.

De evenwichten liggen sterk naar rechts verschoven, dus het lange afstandstransport naar de wortelomgeving (gestimuleerd door de mass flow) van het metaal zal:

- Bij (1) sterk verbeteren, want het positieve metaalion heeft geen lading meer bij complexvorming.
- Bij (2) veel minder kunnen verbeteren dan bij (1). Het tweewaardig positief geladen metaalion is weliswaar omgezet in een éénwaardig complex, maar zal toch hinder van die positieve lading ondervinden door adsorptie aan het klei-humuscomplex.
- Bij (3) is dus weer een positief effect op het mass flow transport te verwachten en bij (4) mogelijk een zwak positief effect.

Genoemde effecten zullen vooral een rol spelen bij teelten in grond, waar de afstand is tussen de plaats van de mineralen en de wortel waar de opname plaatsvindt, vrij groot kan zijn. Dit zal veel minder het geval zijn bij teelten in substraat met als regel een klein wortelvolumen en bovendien door frequent watergeven een intensieve beweging van het "bodemvocht" in het wortelvolumen wordt gerealiseerd. Als minerale wol als substraat wordt gebruikt komen de zaken weer anders te liggen, omdat dan naast een geringe afstand tussen wortel en toediening en frequent watergeven ook geen adsorptiecomplex in het wortelmilieu aanwezig is. In hydroponics (als cultuur in voedingsoplossing) spelen deze factoren alle drie en is bovendien de waterbeweging in het wortelmilieu zeer hoog.

Aan het worteloppervlak spelen bij de opname zeer waarschijnlijk vooral de vrije ionen de belangrijkste rol. Omdat de evenwichten van vergelijkingen als gegeven bij 1-4 echter sterk naar rechts liggen, kan complexvorming sterk remmen op de opname en speelt de diffusie ter plaatse weer een grote rol in het contact van de vrije ionen met het worteloppervlak.

Het aantal factoren dat een rol speelt bij het transport en de opname van de metalen die in evenwicht verkeren met chelaten of andere complexvormende verbindingen is groot en divers. In de volgende opsomming noemen we een aantal die in ieder geval van belang zijn, zonder naar volledigheid te streven.

- De aard en concentratie van de legand: chelaat, organische verbinding, minerale verbinding, die met het metaal een complex kunnen vormen.
- Aard en concentratie van het metaalion, voor zover het aangeboden legand een complex vormt met een bepaald metaal.
- De stabiliteitsconstante van het chemische evenwicht.
- De pH in het wortelmilieu.
- Aard en volume van de grond of het substraat waarin de plant groeit.
- Diffusie snelheid in het wortelmilieu.

- Aard van het substraat waarin de plant groeit en de teeltwijze.
 - In grond: groot volume en zeer uiteenlopende typen met sterk verschillende adsorptie capaciteit. Substraat: klein volume en sterk verschillende eigenschappen voor wat betreft adsorptie capaciteit van het groeimedum. Bij veen groot, minerale wol nihil en hydroponics (water)afwezig.
 - Waterbeweging in het wortelvolume door irrigatie. In grond vaak langzaam bij gebruik van regenleiding, maar bij gebruik van druppelbevloeiing sneller in directe omgeving van de wortels. In substraat vaak snel door intensief irrigeren bij teelten in substraat en bij teelt in water altijd snel door circuleren van de voedingsoplossing of door snelle beweging door het beluchten daarvan.
- Spooorelementen kunnen niet alleen aan chelaat zijn gebonden, maar ook aan natuurlijke organische stoffen. Voor Zn kan dit op basische gronden voor 40-70% het geval zijn en voor Cu wordt algemeen aangehouden dat 98-99% aan organische stof is gebonden. Meestal wordt Ni in deze rij niet genoemd, maar dit element wordt minstens zo sterk aan organische stof gebonden als Cu. Mn is weinig gevoelig voor complexvorming, maar de beschikbaarheid hangt wel sterk samen met de pH in het wortelmilieu.

Bij het testen van de bruikbaarheid van bepalingsmethoden voor spooorelementen is het nodig een aantal gewassen te testen op de relatie tussen de concentraties in het bodemvocht en de opname door het gewas. Hiervoor zouden naast de concentratie aan vrije ionen ook de totaal concentratie van de spooorelementen in de bodemoplossing bepaald moeten worden. De concentraties aan vrije ionen zou in de eerste plaats gecorreleerd moeten zijn met de concentratie in de plant, maar bij langdurige teelten zal via de mass flow voldoende aanvoer moeten zijn voor het in stand houden van de voorziening aan het worteloppervlak. Daarom zou ook een bepaling van het totaal gehalte van de diverse spooorelementen in de bodemoplossing gewenst zijn. Belangrijk zou zijn dat de onderzoek methode voldoet voor verschillende teeltsystemen. Dit zou een éénduidige interpretatie met zich kunnen brengen en het tijdrovend testen van systemen met een diversiteit aan gewassen in experimenten voor een groot deel overbodig maken. Hierbij moeten dan wel de opname concentraties van de betreffende spooorelementen bekend zijn. Deze zijn wel bekend voor diverse hoofdelementen. Met behulp van deze gegevens kan een ruwe schatting worden gemaakt voor spooorelementen. We maken dit duidelijk aan de hand van de volgende berekening met tomaat als gewas. De volgende gegevens zijn bekend voor dit gewas.

Stikstof wordt als basis voor de berekening genomen.

- Het gehalte in het gewas aan N is gemiddeld ongeveer 2500 mmol kg⁻¹ droge stof.
- De opname concentratie is gemiddeld 10 mmol l⁻¹.
- Het Zn gehalte in het gewas is ongeveer 0.6 mmol kg⁻¹
- Voor de opname concentratie van Zn (Zn_{opn}) wordt berekend:

$$Zn_{opn} = \frac{0.6}{2500} 10 \text{ mmol l}^{-1} = 0.0024 \text{ mmol l}^{-1}$$

Dit betekent dus een opname concentratie van Zn van ongeveer 2.4 µmol l⁻¹. Voor de andere spooorelementen geldt dan navenant op basis van de gehalten in het gewas dat in de bodemoplossing ongeveer 7.5 voor Fe, 4 voor Mn, 25 voor B en 0.5 voor Cu aanwezig moet zijn. Dit zijn uiteraard zeer ruwe schattingen, die zeker een nader onderzoek vragen. Daarom zijn ze ook sterk afgerond weergegeven. De gehalten in het wortelmilieu liggen doorgaans hoger, zie hiervoor Sonneveld en Straver, (1994). Maar wijken ook niet sterk af, zeker niet als bedacht wordt dat dit dus "totaal" concentratie in de "bodemoplossing" zijn. Verdere afstemming in onderzoek lijkt wenselijk.

Voor de berekening zijn gegevens gebruikt gangbaar voor de Nederlandse teeltomstandigheden. Afhankelijk van teeltseizoen en teeltwijze kunnen deze variëren. Ook ontwikkelingen in de teelt waardoor opbrengst of waterverbruik sterk wijzigen kunnen daaraan bijdragen. Beschouw de gegevens als rekenvoorbeeld en pas deze aan naar omstandigheden.

To explore
the potential
of nature to
improve the
quality of life



Wageningen University & Research,
BU Glastuinbouw
Postbus 20
2665 ZG Bleiswijk
Violierenweg 1
2665 MV Bleiswijk
T +31 (0)317 48 56 06
F +31 (0) 10 522 51 93
www.wur.nl/glastuinbouw

Rapport WPR-811

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 5.000 medewerkers en 10.000 studenten behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.