

RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN



LABORATORIUM VOOR PLANTENOECOLOGIE

Biologisch Centrum, Kerklaan 30
Postbus 14, Haren (Gr.)

De chemische eigenschappen van de bodem onder invloed
.....
van zuurstofloze omstandigheden
.....

Scriptie Plantenoecologie

door Jan Aalbers

Veenendaal/Wageningen

najaar 1980.

Inhoudsopgave

Hoofdstuk	Titel	pagina
I.	Inleiding	4
II.	Bodemaëratie	6
III.	Redoxpotentiaal	17
IV.	Zuurgraad	29
V.	Specifiek geleidingsvermogen	32
VI.	Koolstof	34
VII.	Stikstof	39
VIII.	Zwavel	48
IX.	Fosfor	50
X.	Ijzer	53
XI.	Mangaan	55
XII.	Silicium	56
XIII.	Spore-elementen	57
XIV.	Microbiologische activiteiten	58
XV.	Een vergelijking tussen het lot van organische pesticiden in aërobe en anaërobe bodems	61
XVI.	Literatuur	63

- - - - -

Het is niet moeilijk om bodems te vinden waarin zuurstofloze omstandigheden heersen.

Anaërobe bodems komen wijd verspreid over de gehele aarde voor.

De voornaamste reden voor het ontstaan van zuurstofloze bodemomstandigheden is het verzadigd raken met water (Bannister 1976).

Een waterverzadiging van een bodem kan ontstaan door:

- permanente overstroming
bijvoorbeeld: bodems van zeeën en meren
venen
moerassen
- overstromingen t.g.v. getijde-bewegingen
bijvoorbeeld : wadden
kwelders
kustvlakten
- seizoensgebonden overstromingen
bijvoorbeeld: overstroming van rivier- en beekdalen t.g.v. zware regenval en/of smeltwater.
Moessonregens
- kunstmatige ingrepen door de mens
bijvoorbeeld: irrigatie
bemesting met vloeibare meststoffen
(Lance et al. 1973)
rijstteelt (in 1974 leefde al meer dan 50% van de wereldbevolking van rijst - IRRI 1974)
- acties van dieren
bijvoorbeeld: dam-aanleg door bevers
dijkbreuken door muskusratten
- etc. etc.

Een tweede oorzaak voor het ontstaan van anaërobie is bodemverdichting, ontstaan door betreding (vee, menselijke recreatie-activiteiten) of door landbouwmachines

(Blom 1976/1979).

Als bijkomende oorzaken moeten genoemd worden:

- natuurrampen (aardbevingen
aardverschuivingen
orkanen)
gevolgen als vloedgolven, dam- en dijk-breuk
- vorst (een ijslaag op water of bodem belemmert
de zuurstofdiffusie)

Ten gevolge van zuurstofgebrek en ten gevolge van biologische activiteit in de bodem kunnen aanzienlijke veranderingen in de chemische omstandigheden in een dergelijke bodem plaatsvinden.

- - - -

Inhoudsopgave Hoofdstuk II.

Hoofdstuk II.	Bodemaëratie	pagina
II.1.	Inleiding	7
II.2.	Gasdiffusie via bodemlucht en bodemwater	7
II.3.	Zuurstof- en koolzuurgas- huishouding	9
II.4.	Aërobe en anaërobe lagen in water- verzadigde bodems	13
II.5.	Anaërobe omstandigheden in niet- waterverzadigde bodems	15

- - - - -

II.1. Inleiding

Bodemaëratie is de uitwissling van gassen tussen de atmosfeer en de bodemporiën.

Een belemmering van die gaswisseling gedurende één dag kan voor de wortels van sommige planten al groei-remmend werken. Langere perioden van belemmerde aëratie zijn voor vele planten lethaal.

II.2. Gasdiffusie via bodemlucht en bodemwater.

In een goed gedraineerde en doorluchte bodem zullen de effecten van bijvoorbeeld een regenbui geenszins rampzalige vormen aannemen.

Weliswaar zal de bodemaëratie tijdelijk worden belemmerd, maar daar staat tegenover dat na het wegzakken van het regenwater er dunne, zuurstofrijke waterlaagjes om de doorgaans hydrofiele bodemdeeltjes achter zullen blijven. Behalve dat het water zelf als voedingsstof voor de bodemorganismen en voor de planten van belang is, vormt het tevens een medium voor chemische reacties in de bodem. Dankzij deze chemische omzettingen kan de beschikbaarheid van voedingsstoffen in de bodem op peil blijven.

Tevens vormen de dunne waterlaagjes om de bodemdeeltjes een transport-medium voor de voedingsstoffen vanaf de vaste bodembestanddelen naar de plantenwortels.

Ook de microbiologische activiteit in de bodem is in hoge mate afhankelijk van deze dunne, zuurstofrijke waterlaagjes

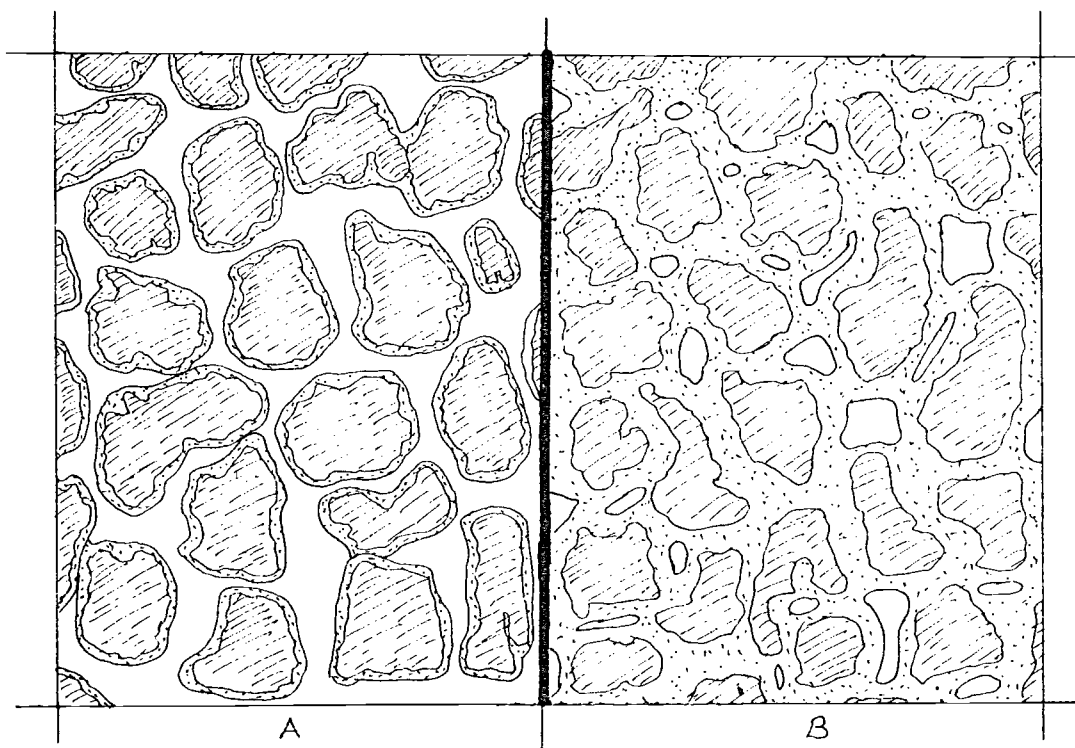
In het algemeen komen in een bodem slechts kleine temperatuurverschillen voor, terwijl ook drukverschillen in de bodemporiën vrijwel nooit worden aangetroffen.

Dit betekent, dat de gaswisseling in een bodem voornamelijk plaats zal vinden door middel van diffusie en niet door convectie (Grable 1966).

Is een bodem goed gedraineerd en doorlucht, dan zal de gasdiffusie plaatsvinden via de lucht in de bodemporiën.

Komt de vochtigheidsgraad van de bodem boven een bepaalde, kritische waarde (die voor elke bodem anders ligt), dan zal de continuïteit van de bodemporiën grotendeels worden verbroken.

De kleinste poriën zullen worden afgesloten door het tot één geheel samenvloeien van de waterfilmpjes rond de bodemdeeltjes (zie figuur hieronder), zodat géén vrije gaswisseling meer zal kunnen plaatsvinden.



Figuur 1 Vergelijking van water-luchtverdeling in een (fictieve) bodem (ver groot).

A. Laag vochtgehalte - waterfilmpjes rond bodemdeeltjes

B. Hoog vochtgehalte - samengevloei de waterlaagjes poriën discontinu

bodemdeeltje	▨
water	⊞
lucht	□

In een bodem met een hoog vochtgehalte en een klein poriënvolume, alsmede in waterverzadigde bodems, zal de gasdiffusie dus plaats moeten vinden via het water dat tussen de bodemdeeltjes aanwezig is.

II.3. Zuurstof- en koolzuurgas-huishouding.

In zeer natte of waterverzadigde bodems is, behalve van een belemmerde zuurstofaanvoer ook sprake van een belemmerde afvoer van koolzuurgas.

De diffusiecoëfficiënt van koolzuurgas in water is kleiner dan de diffusiecoëfficiënt van zuurstof in water, maar toch gaat de afvoer van koolzuurgas sneller dan de aanvoer van zuurstof. Dat komt doordat de oplosbaarheid van koolzuurgas in water zo'n 30 maal groter is dan de oplosbaarheid van zuurstof in water.

Volgens Greenwood (1970) zal de koolzuurgasconcentratie in een waterverzadigde ^{bodems} nooit een dermate hoge waarde aannemen dat het een belangrijke invloed heeft op de beschikbaarheid van voedingsstoffen. Evenmin zal het koolzuur zelf toxische waarden voor de plantengroei aannemen.

De voor plantengroei lethale koolzuurgasconcentratie bedraagt 15 à 20 % koolzuurgas.

Zelfs wanneer er sprake is van aanvoer en afbraak van grote hoeveelheden organische stoffen (bijvoorbeeld in de rijstteelt) zullen dergelijke koolzuurgasconcentraties niet op kunnen treden.

De diffusiecoëfficiënten van zuurstof in lucht en in water bedragen respectievelijk $0,23 \times 10^0 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ en $0,26 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

De diffusie van zuurstof verloopt dus in lucht zo'n 10.000 maal sneller dan in water (Greenwood 1961). Greenwood en Goodman (1967) vermelden een diffusiecoëfficiënt voor zuurstof in natte bodems van $0,12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, dat is dus 20.000 maal kleiner dan de diffusiecoëfficiënt voor zuurstof in lucht.

Wanneer een bodem plotseling met water wordt verzadigd, bijvoorbeeld door hevige regenval of overstroming, dan zal de zuurstofconcentratie in de bodem binnen enkele uren tot nul zijn gedaald. Alle aanwezige zuurstof zal snel zijn verbruikt door aërobe bodemorganismen en door de wortels van de planten, terwijl de aanvoer van zuurstof dankzij de waterverzadiging ernstig belemmerd wordt. Scott en Evans (1955) vermelden dat in droge bodemonsters die werden verzadigd met zuurstofrijk water, binnen 10 uur geen zuurstof meer was aan te tonen. Hernieuwd aangevoerde zuurstof werd nog sneller afgevoerd. Uit onderzoekingen van Turner en Patrick (1968) blijkt dat in vier verschillende grondsuspensies, 36 uur na stopzetting van de zuurstofvoorziening, géén zuurstof meer kon worden aangetroffen. Zij (Turner en Patrick 1968) schrijven dit toe aan de activiteit van aërobe en facultatief anaërobe micro-organismen. Ponnampereuma (1972) noemt ook nog resultaten van Takai et al.; één dag na overstroming van 3 verschillende bodems werd géén zuurstof meer aangetoond. Ook vermeldt Ponnampereuma (1972) de resultaten van Yunkervich et al. uit 1966 en van Armstrong en Boatman uit 1967 m.b.t. de zuurstofloosheid van venen met stagnerend water en van Scholander et al. uit 1955 die volledige anaërobie in een mangrove-moeras aantreffen.

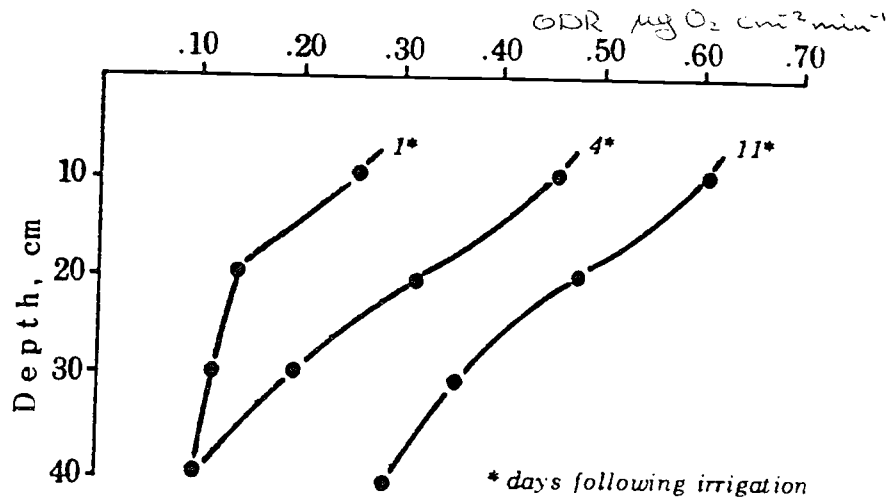
De zuurstof-diffusie-snelheid in water is bij lange na niet voldoende om de zuurstofbehoefte van de aërobe en facultatief anaërobe bodemorganismen en van de plantewortels te kunnen dekken.

Deze bodemorganismen zullen dus óf moeten overschakelen op een anaërobe stofwisseling of ze zullen het veld moeten ruimen voor anaërobe bodemorganismen.

Zoals genoemd zullen grote veranderingen in de bodemaëratie optreden wanneer die bodem waterverzadigd raakt. In de hierna volgende figuur zien we de zuurstof-diffusie-snelheid (= Oxygen Diffusion Rate) op verschillende diepten en op verschillende tijdstippen in een bodem na een irrigatie.

Figuur 2.

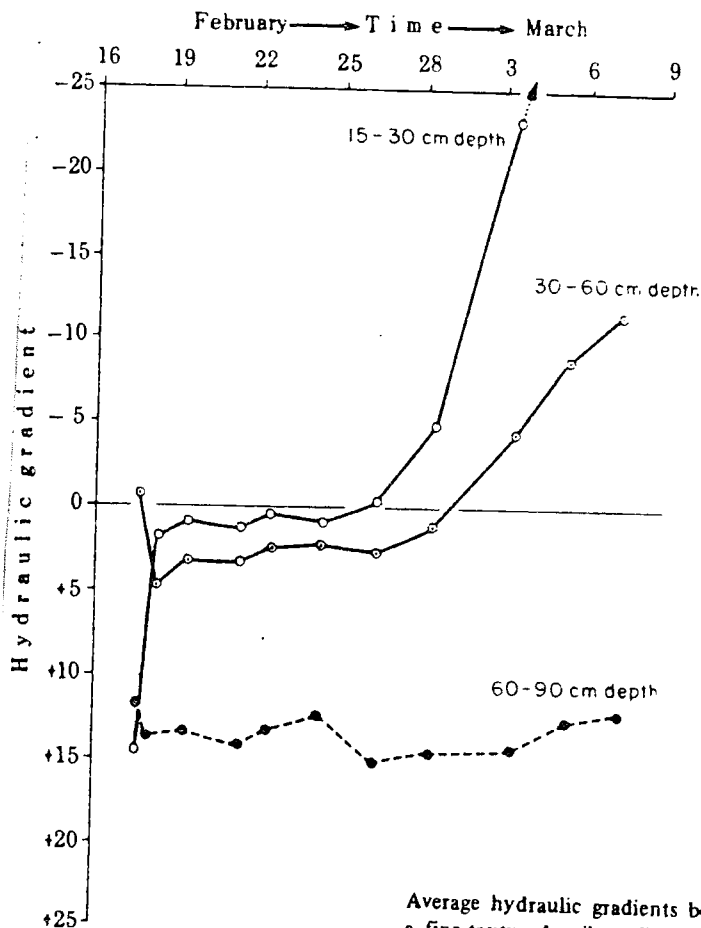
Zuurstof-diffusie-snelheid als functie van diepte op verschillende dagen na irrigatie van een katoen-akker.



Oxygen diffusion rate (ODR) as a function of soil depth on various days after irrigation in cotton field.

(Stolzy & Van Gundy 1968)

Hoezeer het bodemprofiel invloed heeft op veranderingen in de vochthuishouding van de bodem, moge blijken uit de volgende figuren.



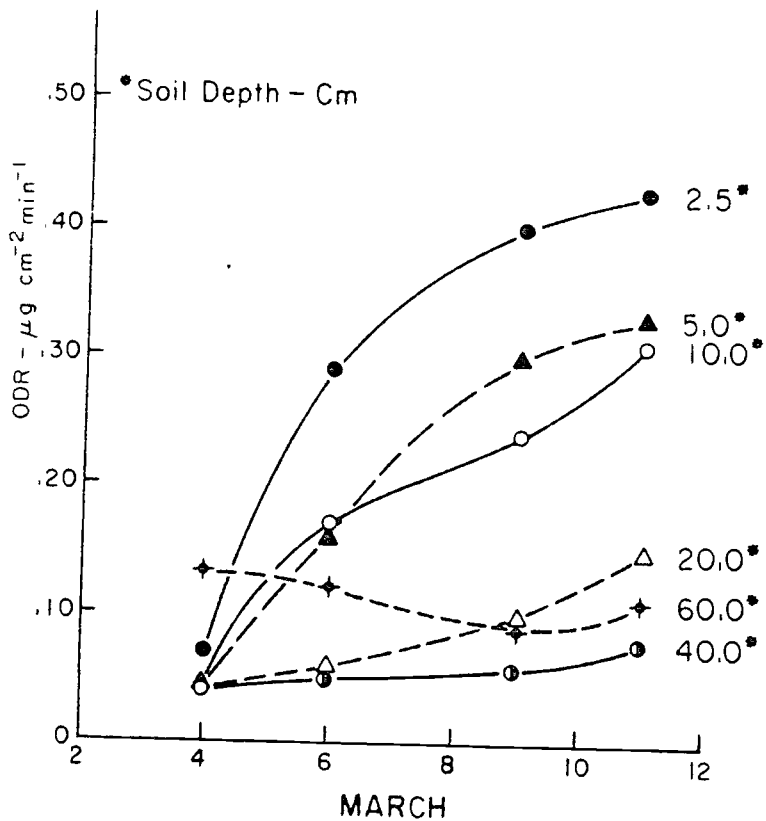
Average hydraulic gradients between various soil depths in the profile of a fine-textured soil profile following an irrigation.

(Meek & Stolzy 1978)

Figure 3

In de voorgaande figuur zien we dat 15 dagen na een irrigatie de hydraulische gradiënt tussen 15 en 30 cm diepte in de bodem een waarde van -25% bereikt (uitgaande van 100 % direct na de uitvoering v. irrigatie). Tussen 30 en 60 centimeter diepte is de gemiddelde hydraulische gradiënt -3% en tussen 60 en 90 cm diepte is de gemiddelde hydraulische gradiënt 15 %. Vanaf 60 cm diepte wordt de bodem dus natter t.g.v. de irrigatie. De bovenlaag van de bodem droogt uit.

In de onderstaande figuur zien we voor dezelfde bodem snelle veranderingen in de zuurstofdiffusie-snelheid optreden in de bovenste bodemlagen en vrijwel geen veranderingen op grotere diepten na de toepassing van een irrigatie op 2 maart.



Average ODR as a function of time at different soil depths in the file of a fine-textured soil profile.

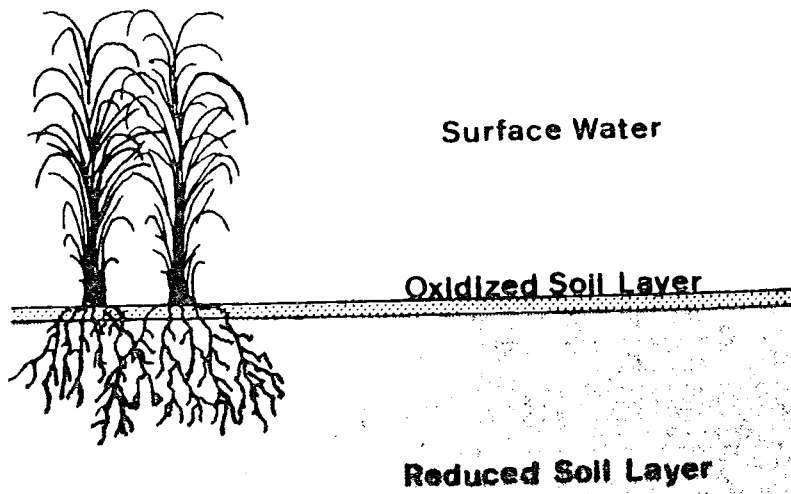
Figure 4. (Mack & Salomon, 1965)

II.4. Aërobe en anaërobe lagen in waterverzadigde bodems.

In een waterverzadigde bodem zal alleen in de bovenste millimeters van de bodem nog sprake kunnen zijn van de aanwezigheid van (een kleine hoeveelheid) zuurstof.

Dit wordt veroorzaakt door:

- a - de snelle diffusie van zuurstof vanuit de atmosfeer naar het water
- b - de meestal kleine populatie van zuurstof-consumerende organismen in de bovenlaag van de bodem
- c - de zuurstofproductie door groene algen die zich aan het bodemoppervlak bevinden
- d - (bij aanwezigheid van een dunne waterlaag op de bodem) menging van het water aan de oppervlakte met dieper gelegen water ten gevolge van convectie-stromingen en ten gevolge van menging door wind.



Surface water, oxidized and reduced soil layers characteristic of flooded agricultural and wetland soils.

FIGURE 5 (Gambrell & Patrick 1978)

In dit dunne, aërobe laagje van de bodem zijn de microbiologische activiteit en de chemische omstandigheden vergelijkbaar met die in aerobe bodems. Ondanks de geringe dikte heeft dit aërobe laagje grote invloed op de aanwezigheid van nutriënten en toxinen in de dieper liggende lagen van waterverzadigde bodems.

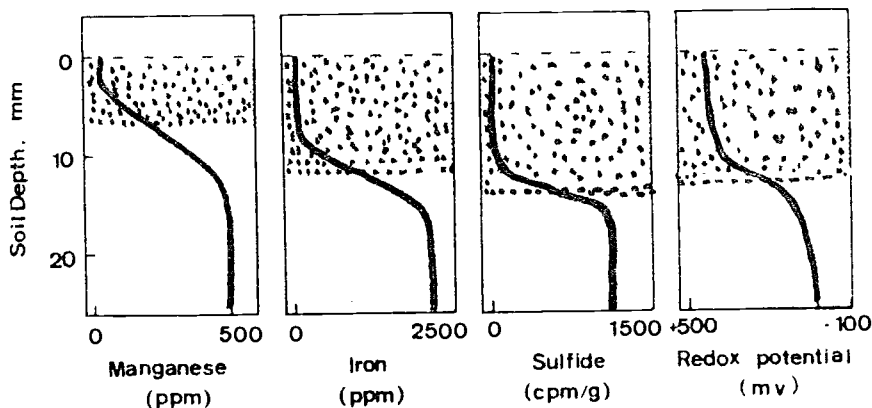
Onder dit aërobe toplaagje van een waterverzadigde bodem heerst volledige anaërobie en gereduceerde omstandigheden.

Deze gereduceerde omstandigheden zijn niet overal in gelijke mate aanwezig. Met toenemende diepte neemt de redoxpotentiaal af.

De minst gereduceerde laag verloopt evenwijdig aan het voorkomen van tweewaardig mangaan in de bodem. De daarop volgende laag is wat verder gereduceerd en hier begint het voorkomen van twee-waardig ijzer, hetgeen vaak is terug te vinden in een kleurverandering van de bodem.

De sterkst gereduceerde laag begint op de diepte waar sulfide aantoonbaar wordt.

(zie ook onderstaande figuur)



(Patrick & Delaune 1972)
 Figure 2

Ligt de grondwaterspiegel van een bodem beneden het bodemoppervlak, dan zal er sprake zijn van een anaërobe zone die een eindje boven de grondwaterspiegel begint.

De dikte van deze laag is afhankelijk van het capillaire opstijgingsvermogen van het water in de bodemporiën.

Onder de grondwaterspiegel heersen altijd volledig gereducerde omstandigheden, behalve wanneer er sprake is van een laterale stroming die zuurstofrijk grondwater aanvoert (Armstrong & Boatman 1967).

II.5. Anaërobe omstandigheden in niet-waterverzadigde bodems.

Ook in bodems die niet met water verzadigd zijn, kan er sprake zijn van anaërobe omstandigheden. Afgezien van de hierboven omschreven mogelijkheid van anaërobie in de capillaire opstijgingszone boven de grondwaterspiegel kan ook anaërobie optreden in de wat grotere kruimels van een natte, maar niet water-verzadigde bodem met een kruimel-structuur.

In een bodemkruimel is de zuurstofbehoefte afhankelijk van de daarin aanwezige micro-organismen. Afhankelijk van die zuurstofbehoefte en van de grondsoort is er een bepaalde maximumgrootte van de bodemkruimel, waarbij de zuurstofdiffusie-snelheid precies groot genoeg is om de zuurstofbehoefte in de kruimel te dekken.

Wanneer de afmetingen van de kruimel groter dan die maximale kruimelgrootte, dan treedt in het centrum van de betreffende kruimel anaërobie op.

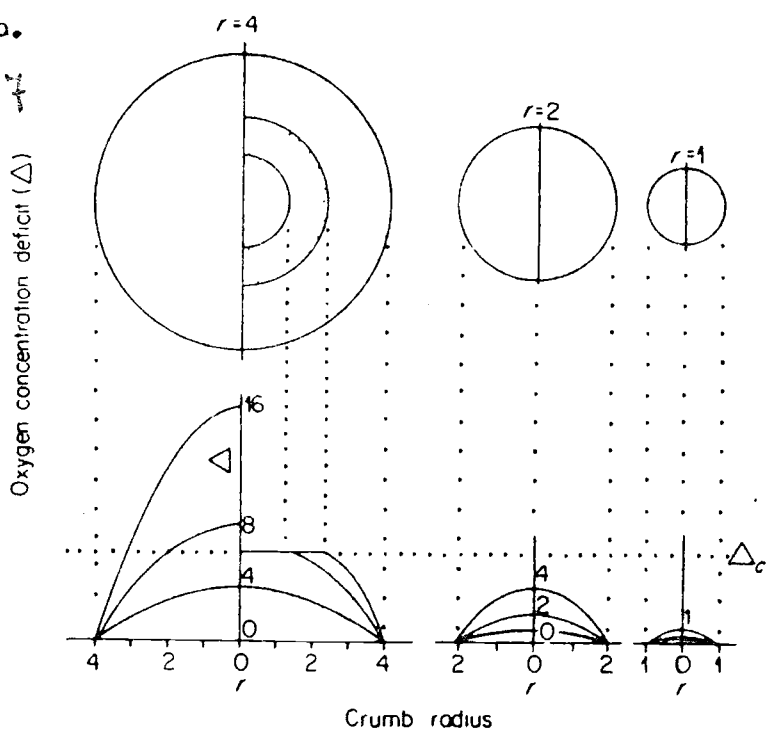
Een kruimel die een straal heeft, die twee maal zo groot is als de straal van een nog juist volledig aërobe kruimel, zal voor ongeveer 30% anaëroob zijn.

Een kruimel met 10 maal de straal van een nog juist volledig aërobe kruimel is voor 84% anaëroob (Currie 1962).

In de hierna volgende figuur staan in de linkerhelft van de grafieken de zuurstofprofielen binnen een bodemkruimel voor drie verschillende verhoudingen tussen de zuurstofbehoefte van de kruimel en de zuur-

stofdifusiecoëfficiënt. In de rechterhelft van de grafieken dezelfde profielen, maar nu gemodificeerd door de invoering van een kritisch zuurstofgebrek (ΔC). Bij overschrijding hiervan wordt de ademhaling van de micro-organismen binnen de kruimel anaëroob.

Figuur 7

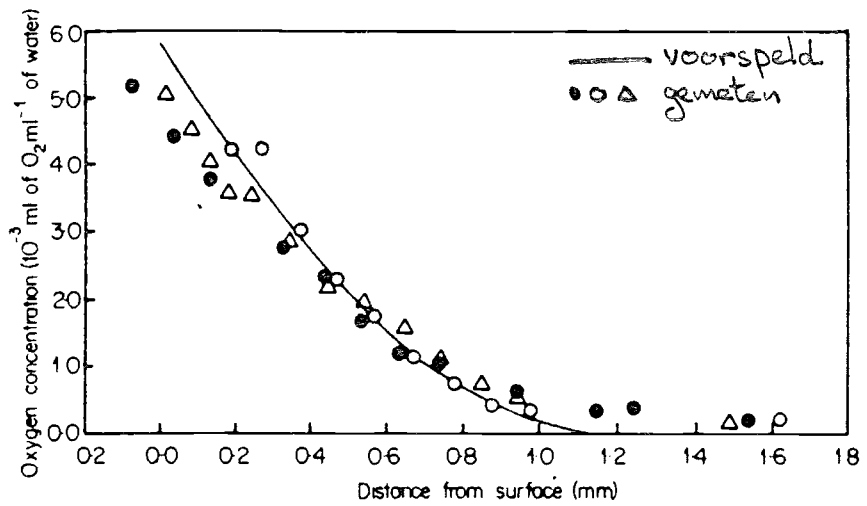


Calculated oxygen concentration profiles in respiring soil crumbs of three different radii. To the left of the vertical axis are plotted three profiles for three different ratios of soil oxygen demand to oxygen diffusion coefficient. On the right-hand side are the same profiles modified by the introduction of a critical oxygen deficit (Δ_c) below which respiration becomes anaerobic. The resultant anaerobic zones are stippled.

Greenwood en Goodman (1967) noemen een kritische straal voor waterverzadigde, bolvormige kruimels in een kleiige leemgrond van $3\frac{1}{2}$ mm.

In de onderstaande figuur staan zowel de door Greenwood en Goodman (1967) voorspelde als de waargenomen zuurstofprofielen in dergelijke kruimels.

Figuur 8.



Inhoudsopgave Hoofdstuk III.

Hoofdstuk III. Redoxpotentiaal	pagina
III.1. Inleiding	18
III.2. Wat is redoxpotentiaal ?	18
III.3. Redoxpotentiaal en de invloed van tem- peratuur en zuurgraad	20
III.4. Meting van de redoxpotentiaal	22
III.5. Veranderingen in bodems o.i.v. overstro- ming voornamelijk m.b.t. de redoxpotentiaal.	23
III.6. Redox-stabiliteit	26
III.7. Uiterste grenzen van de redoxpotentiaal in de bodem	27
III.8. Redoxcapaciteit	27
III.9. Karakterisering van de redoxsituatie van de bodem	28

- - - - -

Hoofdstuk III. Redoxpotentiaal

III.1. Inleiding.

Onder zuurstofrijke omstandigheden zullen de bodemorganismen gebruik maken van zuurstof als terminale electronenacceptor voor hun ademhalingsstofwisseling.

Is de zuurstoftoevoer verminderd of in het geheel afwezig, dan zullen de organismen die daar toe in staat zijn, overschakelen op een ademhalingsstofwisseling met een alternatieve electronenacceptor. Organismen die niet tot een dergelijke aanpassing in staat zijn, zullen het veld moeten ruimen. Obligaat-anaërobe organismen zullen op het toneel verschijnen.

Het resultaat hiervan is, dat vele verbindingen van hun geoxideerde toestand zullen worden omgezet in een gereduceerde toestand.

We kunnen dit terugvinden als een drastische verlaging van de zgn. redoxpotentiaal van de bodem. (Armstrong 1975)

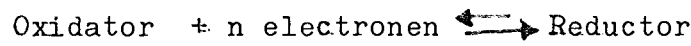
III.2. Wat is redoxpotentiaal?

De redoxpotentiaal van een systeem is een maat voor de neiging van dat systeem om electronen af te staan dan wel om electronen op te nemen. (Ponnamperuma 1972).

De drijvende kracht achter een chemische reactie is de neiging van het systeem om een zo laag mogelijke vrije energie te bezitten en de neiging van een systeem om te streven naar een zo groot mogelijke entropie (wanordelijkheid). (Fast 1972).

In een omkeerbare redox-reactie, dat is een reactie waarin elektronenoverdracht plaatsvindt, kan deze drijvende kracht worden gemeten in calorieën of in volts.

Stel we hebben de volgende redox-reactie:



De energie-omzetting van deze reactie wordt gegeven door:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(red)}{(ox)} \quad \text{calorieën}$$

waarbij R = gasconstante

T = absolute temperatuur

ΔG° = reactiewarmte wanneer (red) = (ox)

immers dan is $\ln \frac{(red)}{(ox)} = \ln 1 = 0$

(red) en (ox) zijn de chemische activiteiten van de reductor (electronendonor) en de oxidator (electronenacceptor).

Uitgedrukt in volts is de drijvende kracht van deze redoxreactie

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(ox)}{(red)} \quad \text{volt}$$

$$[\Delta G = -nEF]$$

waarbij F = Faraday-constante

n = aantal electronen in de reactie

E_0 = spanningsverschil indien (red) = (ox)

immers dan is $\ln \frac{(ox)}{(red)} = \ln 1 = 0$

E_0 heet ook wel de normaalpotentiala van een redox-reactie.

Een spanningsverschil wordt gemeten ten opzichte van de standaard-waterstof-electrode en opgegeven als

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(ox)}{(red)} \quad \text{volt.}$$

Bevindt een systeem zich in een geoxideerde toestand, dan is de redoxpotentiaal hoog.

Bevindt een systeem zich in een gereduceerde toestand, dan is de redoxpotentiaal laag.

Redoxreacties vinden plaats tussen zgn. redoxkoppels.

Bijvoorbeeld: Het redoxkoppel Fe^{3+} / Fe^{2+}



De electronenacceptor is Fe^{3+} en wordt gereduceerd

De electronendonor is Fe^{2+} en wordt geoxideerd.

Wanneer we redoxkoppels rangschikken volgens normaalpotentiaal in afnemende zin, dan zien we de volgorde waarin de redoxreacties zullen gaan verlopen, mits natuurlijk een drijvende kracht aanwezig is. In een anaërobe bodem wordt de drijvende kracht geleverd door de re-oxidatie van gereduceerde verbindingen die bij de ademhaling van organismen ontstaan.

Afhankelijk van de pH en van de activiteiten van de aanwezige stoffen kan de reactievolgorde veranderd worden.

De redoxreacties die optreden in een anaërobe bodem zullen worden besproken in III.5.

(Ponnamperuma 1972)

III.3. Redoxpotentiaal en de invloed van temperatuur en zuurgraad.

De redoxpotentiaal van een systeem is zowel afhankelijk van de temperatuur als van de zuurgraad van het systeem. De temperatuurafhankelijkheid van de redoxpotentiaal is niet erg groot (zie formule redoxpotentiaal in III.2.). De pH-afhankelijkheid van de redoxpotentiaal is echter aanzienlijk

(Armstrong 1975).

De afhankelijkheid van de zuurgraad van een redoxreactie wordt voornamelijk veroorzaakt door deelneming van waterstof-ionen in de bewuste redoxreactie of door de beïnvloeding van de dissociatie van oxidator, reductor of beide.

De relatie tussen Eh en pH is daarom afhankelijk van het betrokken redoxkoppel, maar eveneens van het geheel aan bodemomstandigheden.

Het belang van de relatie tussen redoxpotentiaal en zuurgraad ligt vooral in de vergelijkbaarheid van dezelfde processen in bodems met verschillende zuurgraad en samenstelling.

Standaardisatie van de gemeten redoxpotentialen tot bijvoorbeeld pH 6 of pH 7 is dan erg belangrijk (Bonnamperuma 1972).

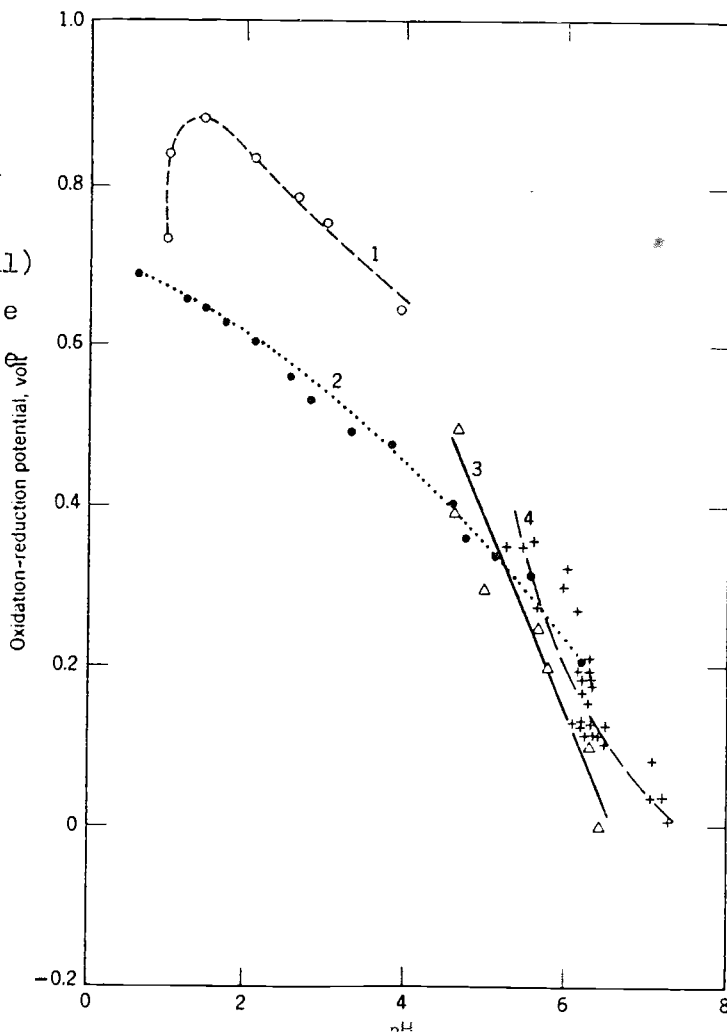
De meeste auteurs vermelden een relatie van -59 mV per pH eenheid, maar afwijkingen van deze relatie komen veelvuldig voor en kunnen aanzienlijk zijn (zie onderstaande figuur)

Figuur 9.

Oxidation-reduction potential versus pH of different soils.

- 1 - goed geoxideerde kalkrijke grond
- 2 - gereduceerde grond uit een moeras (veel org.materiaal)
- 3 - silt/leem suspensie
- 4 - silt/klei suspensie

(Black 1968)



De relatie van -59 mv/pH eenheid heeft dan ook weinig experimentele en theoretische rechtvaardiging. Niettemin blijkt deze relatie bruikbaar bij de vergelijking van redoxpotentialen van verschillende bodems.

Men dient zich echter de beperkingen hiervan te blijven realiseren.

Gelukkig tendeert de pH van zowel zure als alkalische bodems bij waterverzadiging naar pH 7. Een eventuele pH correctie zal veelal gering zijn en daarmee zal ook de daarbij te maken fout t.g.v. een afwijkende Eh/pH relatie klein blijven (Gambrell & Patrick 1978).

Ter illustratie van de onbetrouwbaarheid van de hierboven genoemde Eh/pH relatie kan nog genoemd worden, dat veel silicaten, carbonaten en oplosbare hydroxiden ongevoelig zijn voor veranderingen in redoxpotentiaal, maar wel in staat zijn om de zuurgraad te bufferen.

III.4. Meting van de redoxpotentiaal

De redoxpotentiaal van een systeem kan kwantitatief worden gemeten met een inerte electrode gekoppeld aan een millivoltmeter met een hoge ingangsweerstand. Een platina-electrode is daarvoor geschikter dan een goud-electrode of een grafiet-electrode (Bohn 1968). Een dergelijke meter meet direct de electromotorische kracht (= voltage) van het systeem.

Door de hoge ingangsweerstand van de millivoltmeter, zal er een niet of nauwelijks noemenswaardig stroompje door de meter gaan lopen.

Het te meten systeem zal dan ook door de meting niet worden veranderd. (Armstrong 1975).

Metingen van de redoxpotentiaal hebben als voordeel dat ze erg snel en gemakkelijk kunnen worden uitgevoerd.

Toch moeten een aantal tekortkomingen c.q. foutenbronnen in acht worden genomen;

- functie-haperingen van de electrode (komen weinig voor)
- pH effecten (zie III.3. en IV)
- afwezigheid van evenwichts-situaties in de bodem
- heterogeniteit van het te meten systeem (bodem)
- verschillende meetwaarden voor bodem en bodemwater
- de veranderingen in de te meten grondmonsters ten gevolge van de monsternamen

Vooraf aan het laatst genoemde punt moet groot belang worden gehecht.

Bij de monsternamen moet zo snel mogelijk worden gewerkt, blootstelling aan de lucht (oxidatie) moet worden vermeden en het ontsnappen van gassen uit het monster (koolzuurgas → pH verandering) moet zo veel mogelijk worden voorkomen.

Het beste is om de metingen in situ te verrichten (Ponnamperuma 1972).

III.5. Veranderingen in bodems o.i.v. overstroming voornamelijk m.b.t. de redoxpotentiaal.

Onder aërobe omstandigheden wordt zuurstof gereduceerd tot water. Zuurstof is de terminale electronenacceptor van aërobe ademhalingsystemen. De redoxpotentiaal van de bodem bedraagt onder zuurstofrijke omstandigheden zo'n 400 à 700 millivolt.

Bij een overstroming en de daarmee gepaard gaande waterverzadiging van de bodem, wordt de aanwezige zuurstof binnen enkele uren tot dagen volledig verbruikt (Gambrell & Patrick 1978, Meek & Stolzy 1978, Ponnamperuma 1972, Armstrong 1975).

Meek et al(1974) vermelden: bij gecombineerde bemesting en irrigatie, één maal per week toegepast, daalt aanvankelijk de redoxpotentiaal. Na enige tijd droogt de grond weer uit, wordt aëroob en de redoxpotentiaal stijgt weer. Wordt de bemesting/irrigatie twee maal per week uitgevoerd, dan krijgt de bodem geen tijd genoeg om zich te herstellen. De redoxpotentiaal blijft voortdurend dalen.

Is de zuurstofvoorraad in de bodem uitgeput, dan is nitraat de volgende verbinding die gebruikt zal gaan worden als terminale electronenacceptor. Nitraat wordt vooral gebruikt door denitrificerende micro-organismen en wordt omgezet in stikstofgas. De nitraatreductie begint pas als de zuurstofconcentratie erg laag is geworden.

De redoxpotentiaal waarbij nitraatreductie begint is ca. 400 à 200 millivolt.

Na nitraat is vierwaardig mangaan aan de beurt om gereduceerd te worden. Mangaan (IV) wordt dan gereduceerd tot Mangaan (II). Mangaanreductie kan al beginnen terwijl er nog nitraat aanwezig is, maar de zuurstofconcentratie is dan al absoluut nul geworden.

De reductie van mangaan vindt plaats bij een redoxpotentiaal van 250 à 200 millivolt.

De reductie van mangaan draagt minder bij aan de opname van electronen dan nitraat. Mangaan (IV) is nl. onoplosbaar in water en kan maar door een beperkt aantal bacteriën worden gebruikt als electronenacceptor.

De reductie van ijzer (III) tot ijzer(II) is het volgende reductie-proces dat plaats zal vinden. Ten gevolge van deze omzetting verdwijnt de roestkleur van de bodem.

De reductie van ijzer begint bij een redoxpotentiaal van 150 à 0 millivolt.

(Gambrell & Patrick 1978, Meek & Stolzy 1978, Ponnampereuma 1972, Armstrong 1975).

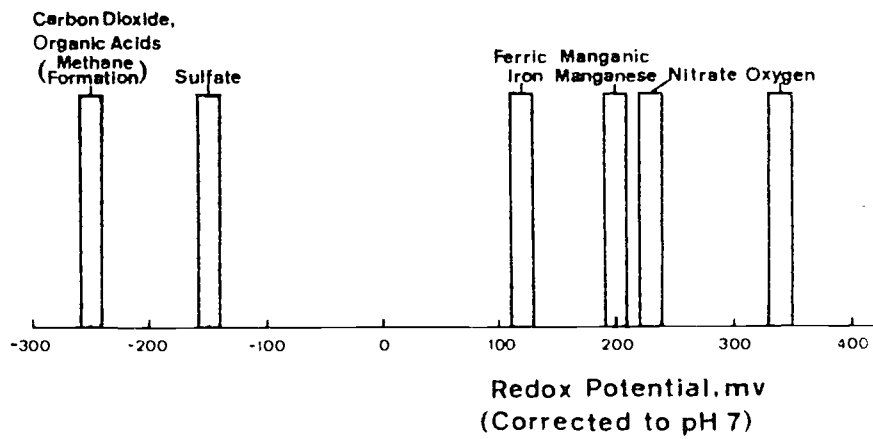
Sulfaat is aan de beurt om gereduceerd te worden tot sulfide als de redoxpotentiaal is gedaald tot -75 à -200 millivolt.

Het tweewaardige ijzer verbindt zich met sulfide tot het FeS, dat een gereduceerde bodem een diepzwarte kleur geeft.

Tenslotte wordt koolzuurgas gereduceerd als bijna alle sulfaat is gereduceerd tot sulfide en de redoxpotentiaal is gedaald tot -250 à -300 millivolt.

De reductie van koolzuurgas resulteert in de vorming van methaangas (CH₄).

(Gambrell & Patrick 1978, Meek & Stolzy 1978, Ponnamperuma 1972, Armstrong 1975).



Figuur 10.
(Gambrell & Patrick 1978)

Approximate redox potentials below which several redox systems become unstable.

Zoals hierboven herhaaldelijk vermeld, kunnen 2 opeenvolgende reductie-processen elkaar overlappen. Ondanks deze overlappingsen zijn de redoxpotentialen waarbij bepaalde redoxkoppels betrokken raken in de reducering van de bodem van groot belang. Deze zgn. kritische redoxpotentialen zijn van belang om de mate van reductie van een bodem te kunnen karakteriseren en om verdere omzettingen te kunnen voorspellen. Dit heeft vooral nut met het oog op de voorspelbaarheid van de aanwezigheid van nutriënten en het voorkomen van toxische stoffen. (Gambrell & Patrick 1978).

In bodems zijn vaak meerdere redoxkoppels tegelijk aanwezig, maar een reactie tussen verschillende redoxkoppels komt meestal niet voor (Gambrell & Patrick 1978). Worden 2 of meer redoxkoppels met elkaar gemengd, dan treedt een herverdeling van de electronen op. De redoxpotential neemt daarom een soort gemiddelde waarde van de potentialen van de betrokken redoxkoppels aan.

De uiteindelijk bereikte redoxpotential wordt voornamelijk bepaald door het redoxkoppel dat in de grootste hoeveelheid aanwezig is (Ponnamperuma 1972).

Organische materialen zijn de voornaamste bron van electronen in een gereduceerde bodem. Bij de afbraak van organische stoffen komen electronen vrij waardoor andere verbindingen kunnen worden gereduceerd (Bohn 1971, Gambrell & Patrick 1978).

In een bodem wordt vrijwel nooit een redoxevenwicht bereikt, dankzij de continue aanvoer van organisch materiaal.

Dit wordt o.a. geïllustreerd door de proeven van Whisler et al (1974). Een grondsoort arm aan organisch materiaal werd bemest met meststoffen arm aan organisch koolstof, de redoxpotential van de bodem daalde tot ca. + 200 mV. Werd wel organisch koolstof aan de mest toegevoegd, dan daalde de redoxpotential verder tot -200 mV.

III.6. Redox-stabiliteit

De redox-stabiliteit van een systeem is de weerstand van dat systeem tegen veranderingen in de redoxpotential ten gevolge van toevoeging van een kleine hoeveelheid oxidator of reductor.

De redoxstabiliteit groeit met de totale concentratie van oxidator en reductor en is maximaal wanneer de concentratie van oxidator en reductor ongeveer aan elkaar gelijk zijn. (Ponnamperuma 1972)

In gereduceerde systemen is de redoxstabiliteit vaak hoog t.g.v. veel oplosbaar Mn(II) en Fe(II). De geringe redoxstabiliteit van natuurlijke, aërobe systemen wordt veroorzaakt door de afwezigheid van een reversibel redox-systeem met voldoende grote concentratie in de bodemoplossing (Gambrell & Patrick 1978)

III.7. Uiterste grenzen van de redoxpotentiaal in de bodem.

De hoogst mogelijke redoxpotentiaal van een bodem ligt in de buurt van 800 mV. Bij die potentiaal zal ontleding van water plaatsvinden en zuurstof ontwijken. De laagst voorkomende redoxpotentiaal van een bodem ligt bij -400 mV. Bij die redoxpotentiaal vindt reductie van waterstofionen tot waterstofgas plaats. Slechts zeer weinig micro-organismen zijn in staat om waterstofionen te reduceren. Een normale, anaërobe reductie gaat gepaard met de oxidatie van NADH tot NAD⁺. Waterstofionen-reductie kan alleen plaatsvinden met behulp van ferredoxine.

De normaalpotentiaal van het redoxkoppel NADH/NAD is nl. -330 mV. De normaalpotentiaal van het Ferredoxine ox/red koppel bedraagt -430 mV.

(Gambrell & Patrick 1978, Ponnampereuma 1972).

III.8. Redoxcapaciteit

De redoxcapaciteit van een bodem wordt bepaald door de totale concentratie van gereduceerde verbindingen. De redoxcapaciteit wordt voornamelijk bepaald door het gehalte aan Fe(II). Titratie met een oxiderende verbinding geeft eveneens een goede bepaling van de redoxcapaciteit, maar de ecologisch meest relevante informatie wordt verkregen door meting van de zuurstofconsumptie van de bodem (Ponnampereuma 1972).

III,9. Karakterisering van de redox-situatie van de bodem

Gezien de geringe redox-stabiliteit van geoxideerde bodems, is het beter om deze bodems te karakteriseren met behulp van het zuurstofgehalte en de zuurstofdiffusiesnelheid (= oxygen diffusion rate = ODR). ODR blijkt de parameter te zijn die 't best gecorreleerd is met de groei van planten.

Gereduceerde bodems kunnen het best gekarakteriseerd worden met behulp van de redoxpotentiaal.

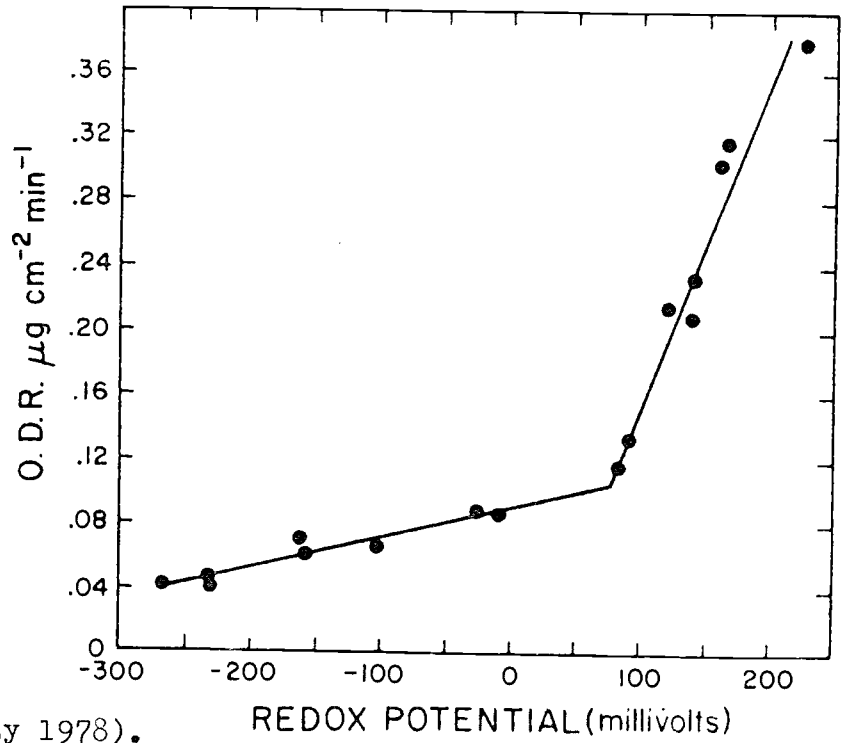
(Meek & Stolzy 1978, Gambrell & Patrick 1978).

Ook Dasberg en Bakker (1970) vermelden reeds dat de redoxpotentiaal niet is te correleren met het lucht- of zuurstofgehalte van een bodem.

In de onderstaande figuur is het verband aangegeven tussen ODR en Redoxpotentiaal.

Het blijkt dat de redoxpotentiaal maar weinig verandert totdat de zuurstofdiffusiesnelheid kleiner wordt dan 0,95 microgram per cm² per minuut. Pas wanneer de ODR nog verder daalt, gaat ook de redoxpotentiaal sterk dalen.

Figuur II.



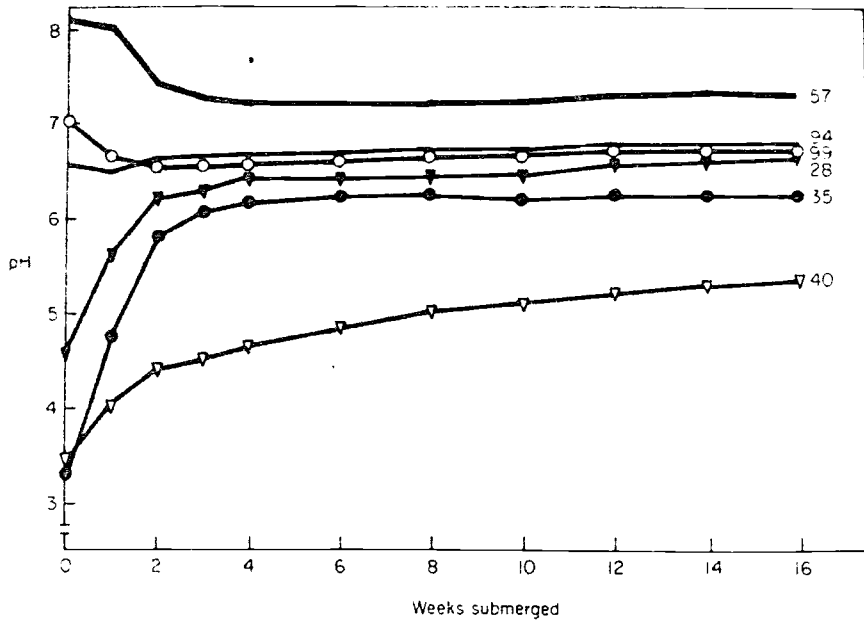
(Meek & Stolzy 1978).

Relationship of oxygen diffusion rates to redox potentials.²⁵

Hoofdstuk IV. Zuurgraad

De zuurgraad van de bodem o.i.v. anaërobe omstandigheden

Wanneer een aërobe bodem wordt geïnundeerd, dan zal de zuurgraad gedurende de eerste paar dagen dalen, een minimum bereiken en vervolgens weer stijgen naar een tamelijk stabiele waarde van pH 6,7 à pH 7,2. Dit wordt geïllustreerd door onderstaande figuur, waarin het verloop van de zuurgraad in verschillende bodems is weergegeven als functie van de tijd na een overstroming.



Kinetics of the pH values of some submerged soils.

Soil No.	Texture	pH	O.M. %	Fe %	Mn %
28	Clay	4.9	2.9	4.70	0.08
35	Clay	3.4	6.6	2.60	0.01
40	Clay	3.8	7.2	1.50	0.00
57	Clay loam	8.7	2.2	0.63	0.07
94	Clay	6.7	2.6	0.96	0.09
99	Clay loam	7.7	4.8	1.55	0.08

OM = organic matter

(Ponnamperuma 1972) *Figure 12.*

Zowel voor zure als voor alkalische bodems geldt, dat de zuurgraad na overstroming naar een waarde van pH 7 convergeert.

Niettemin heeft de aard van de bodemsamenstelling grote invloed op de snelheid van dit proces en ook op het uiteindelijke resultaat.

Bodems met veel organisch materiaal en met veel ijzer zullen binnen een paar weken een pH van 6,5 bereikt hebben.

Zure bodems met weinig organisch materiaal en weinig ijzer hebben veel meer tijd nodig om een pH van 6,5 te bereiken.

De zogenaamde "acid sulphate soils" (o.a. katteklei) hebben zelfs na enige maanden overstroming nog niet pH 5 bereikt.

Organisch materiaal versterkt de pH daling van alkalische bodems na een overstroming.

Lage temperaturen en de aanwezigheid van grote hoeveelheden nitraat kunnen de pH stijging in zure bodems na een overstroming aanzienlijk vertragen.

De aanvankelijke pH daling na overstroming in zowel zure als alkalische bodems komt op rekening van de accumulatie van koolzuurgas, geproduceerd door de ademhaling van aërobe bodemorganismen.

De daarop volgende pH stijging in zure bodems wordt veroorzaakt door de reductie-reacties die op gaan treden.

De pH-daling na overstroming van alkalische bodems komt vooral op rekening van de CO₂-ophoping.

De pH van deze bodems is dan ook sterk gevoelig voor wisselingen van het koolzuurgehalte (Ponnamperuma 1972).

Bodems met veel natriumsulfaat stijgen in zuurgraad na een overstroming dankzij de omzetting van natriumsulfaat in waterstofsulfide en natriumbicarbonaat.

Natriumrijke bodems hebben hun pH waarden vooral te danken aan de natriumcarbonaat/water/koolzuur evenwichten en in kalkrijke bodems wordt pH bepaald door het calciumcarbonaat/water/koolzuur evenwicht.

De na enige tijd bereikte, min of meer stabiele pH waarde wordt, ook in oorspronkelijk zure bodems, gereguleerd door het koolzuurgasgehalte.

Uit het voorgaande blijkt het grote belang van koolzuurgas voor de zuurgraad-regulatie. De meting van de zuurgraad van bodemonsters moet daarom zeer zorgvuldig geschieden. Verliezen van koolzuurgas moeten worden voorkomen.

Evenals de metingen van de redoxpotentiaal zullen dus ook zuurgraad-metingen het best in situ kunnen worden uitgevoerd.

Met de meeste moderne pH meters zijn ook metingen van de redoxpotentiaal mogelijk, zodat de meting van beide grootheden is te combineren.

De zuurgraad van de bodem beïnvloedt veel dissociatie-evenwichten en eveneens vele oplossings/neerslag evenwichten.

Deze evenwichten bepalen de bodemwater-concentraties van stoffen die een belangrijke invloed hebben op de plantengroei.

Een overschot aan opgelost aluminium en Fe (II) kan toxisch werken.

De pH-stijging van zure bodems na een overstroming is van groot belang voor de rijstteelt op zure gronden. Door de pH-stijging zal aluminium nagenoeg uit de bodemoplossing verdwijnen evenals Fe(II). De fosfor-beschikbaarheid neemt, ondanks de neerslag van aluminiumfosfaat, toe. (Ponnamperuma 1972).

Hoofdstuk V. Specifiek Geleidingsvermogen.

Het specifiek geleidingsvermogen van de bodem onder invloed van anaërobe omstandigheden.

Het specifiek geleidingsvermogen van een bodem zal onder invloed van anaërobe omstandigheden direct na een overstroming eerst stijgen, een maximum bereiken en vervolgens weer dalen tot een tamelijk stabiele waarde. Deze waarde hangt af van de aard van de bodem.

Het specifiek geleidingsvermogen hangt uitersaard af van de hoeveelheid ionen in de bodemoplossing, maar evenzeer van de valenties van die ionen. Ook de mobiliteit van de betrokken ionen speelt een grote rol. Waterstofionen zijn bijvoorbeeld aanmerkelijk mobieler dan bicarbonaat-ionen.

De stijging van het specifiek geleidingsvermogen na een overstroming komt op rekening van het in oplossing gaan van Fe(II) en Mn(II) (afkomstig uit de reductie van resp. Fe(III) en Mn(IV)-verbindingen), de accumulatie van ammonium, bicarbonaat en organische zuren. In kalkrijke bodems bovendien ten gevolge van het oplossen van calciumcarbonaat door de invloed van koolzuur en organische zuren.

Daarbij komt nog het verschijnsel dat ionen, gebonden aan bodemcolloïden, uitgewisseld worden tegen andere ionen. Bijvoorbeeld de uitwisseling van een colloïdaal gebonden calcium-ion dat wordt uitgewisseld voor een tweewaardig ijzer-ion.

Het specifiek geleidingsvermogen stijgt dankzij de toename van Fe(II), Mn(II), NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} -gehalten en ondanks de vervanging van nitraat en sulfaat door het minder mobiele bicarbonaat.

De daling in specifiek geleidingsvermogen na het maximum wordt veroorzaakt door het neerslaan van Fe(II) als Fe_3O_4 ($Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$) en als ijzersulfide en van Mn(II) als mangaan(II)carbonaat.

Kalkrijke bodems vertonen een daling in specifiek geleidingsvermogen ten gevolge van de koolzuurconcentratie en ten gevolge van de ontbinding van organische zuren.

(Ponnamperuma 1972).

Inhoudsopgave Hoofdstuk VI.

Hoofdstuk VI. <u>Koolstof</u> .	pagina
VI.1. Inleiding	35
VI.2. Afbraak van organisch materiaal	35
VI.3. De afbraak van pyrodruivenzuur	36
VI.4. Kooldioxide	37
VI.5. Organische zuren	37
VI.6. Methaan-vorming	38

Hoofdstuk VI. Koolstof.

VI.1. Inleiding

De voornaamste omzettingen van koolstof in de natuur zijn fotosynthese en respiratie.

Afhankelijk van de verhouding tussen deze verschijnselen zal een bodem meer of minder organische stoffen bevatten.

In waterverzadigde bodems is de afbraak van organisch materiaal de voornaamste omzetting waarbij koolstof is betrokken. De afbraak van dit organisch materiaal levert de electronen en daarmee de drijvende kracht voor de reductie-processen die kenmerkend zijn voor anaerobe bodems.

VI.2. Afbraak van organisch materiaal

Onder aërobe omstandigheden gaat de afbraak van organisch materiaal in de bodem erg snel. Deze aërobe afbraak verloopt zo snel dankzij de grote hoeveelheden energie die bij deze afbraak vrijkomen.

Een grote groep aërobe micro-organismen, geholpen door de bodemdieren, breken het organisch materiaal af.

De grootste hoeveelheid koolstof verdwijnt als koolzuurgas naar de atmosfeer, andere stoffen worden opgenomen door de bodemorganismen en een klein gedeelte blijft over als niet-afbreekbare stof, o.a. lignine.

Bij deze afbraak komt energie vrij (Schlegel 1976).

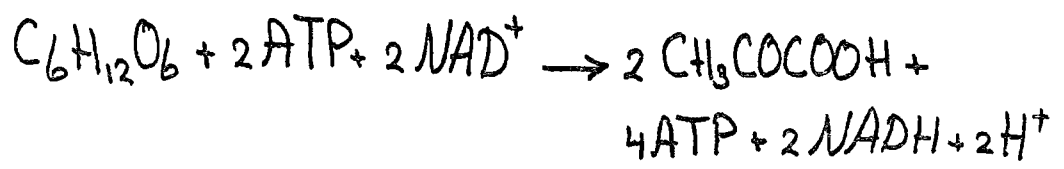
De afbraak van organisch materiaal door facultatief anaërobe en obligaat-anaërobe micro-organismen verloopt veel trager, veel organisch materiaal blijft onaangetast. De energieproductie bij de anaërobe afbraak is veel geringer, maar kan niettemin grote omvang aannemen (o.a. hooibroei, compostering). Op de temperatuur van een anaërobe bodem heeft dit uiteraard weinig tot geen invloed (Scheffer & Schachtschabel 1966).

De aërobe afbraak van organisch materiaal resulteert in koolzuurgas, nitraat, sulfaat en humus. Anaërobe afbraak van organisch materiaal levert behalve koolzuurgas ook waterstofgas, methaangas, ammonium, aminen, waterstof sulfide en gedeeltelijk gehumificeerde restanten op.

VI.3. De afbraak van pyrodruivenzuur.

De afbraak van koolwaterstoffen (vnl. glucose) verloopt tot aan de vorming van pyro-druivenzuur zowel voor aërobe als voor anaërobe stofwisselingstypen op dezelfde manier.

De totaalreactie van deze zgn. glycolyse luidt:



De re-oxidatie van NADH kan geschieden met verschillenden electronenacceptoren.

Onder aërobe omstandigheden is zuurstof de terminale electronenacceptor.

Onder anaërobe omstandigheden kunnen zowel anorganische stoffen als organische stoffen als terminale electronenacceptor fungeren.

In het geval dat organische stoffen optreden als terminale electronenacceptor, spreken we van fermentatie of gisting. In dergelijke gevallen is één van de afbraakprodukten van glucose de electronenacceptor.

De omzettingen van pyrodruivenzuur hangen af van de zuurgraad, de redoxpotentiaal, de osmotische druk, de beschikbaarheid van electronenacceptoren en van de aanwezige micro-organismen.

Meestal zijn een groot aantal verschillende micro-organismen in de bodem aanwezig, zodat vooral de fysische en chemische bodemomstandigheden bepalend zijn voor het gistingstype dat op zal treden.

Onder anaërobe omstandigheden komen o.a. de volgende gistingstypen voor:

- a. melkzuur-gisting
 - b. alcohol-gisting
 - c. azijnzuur-gisting
 - d. mierzuur-gisting
 - e. vorming van malaat
 - f. vorming van succinaat
 - g. vorming van boterzuur
 - h. vorming van capronzuur
 - i. vorming van methaan
- etc. etc.

Een uitgebreide beschrijving van de verschillende gistingstypen door micro-organismen is te vinden bij Schlegel (1976).

VI.4. Kooldioxide

De eerste weken na een overstroming kan in de geploegde toplaag van een akker een kooldioxide-produktie plaatsvinden van 1 tot 3 ton/ha.

Het kooldioxide kan deelnemen aan chemische reacties en later worden teruggevonden als carbonzuren, bicarbonaten en onoplosbare carbonaten.

Het overschot aan kooldioxide verdwijnt als gas.

De accumulatie van kooldioxide hangt af van zuurgraad, concentratie van bicarbonaat en van het specifiek geleidingsvermogen van de bodem.

Direct na de overstroming loopt de kooldioxide-concentratie sterk op, bereikt een piekwaarde na ca. 1 tot 3 weken en daalt dan naar een tamelijk stabiele waarde van 0,05 tot 0,2 atm.

De kooldioxide-concentratie hangt af van de temperatuur en van de bodem-samenstelling.

VI.5. Organische zuren

De meest voorkomende organische zuren in anaërobe bodems zijn mierzuur, azijnzuur, boterzuur etc.

Na een overstroming loopt de concentratie van deze zuren eerst op, bereikt een hoogtepunt na enkele weken en daalt daarna weer.

De produktie van organische zuren hangt in de eerste plaats af van de hoeveelheid aanwezig organische materiaal.

Lage temperaturen remmen de afbraak van organische zuren sterker dan de produktie ervan.

De aanwezigheid van ammoniumsulfaat bevordert de produktie van azijnzuur en remt de synthese van de andere organische zuren.

Bij een zuurgraad lager dan pH 6 kunnen organische zuren schadelijk werken op de plantengroei.

VI.6. Methaan-vorming

Het uiteindelijke afbraakprodukt van organisch materiaal is methaangas.

Methaan wordt in grote hoeveelheden geproduceerd in overstroomde bodems, maar ook bijv. in het maagdarm-kanaal van herkauwers.

Methaan wordt geproduceerd door een kleine groep van obligaat-anaërobe bacteriën, die erg substraat-specifiek zijn en maar een paar organische en anorganische verbindingen kunnen omzetten.

Meestal zijn deze verbindingen fermentatie-produkten van de facultatief anaërobe bacteriën, nl. organische zuren en alcoholen.

(Ponnamperuma 1972)

Inhoudsopgave Hoofdstuk VII.

Hoofdstuk VII	Stikstof	pagina
VII.1.	Inleiding	40
VII.2.	Ophoping van ammonium	41
VII.3.	Het lot van ammonium in de bodem	42
VII.4.	Het lot van nitraat in de bodem	43
VII.5.	Stikstoffixatie	47

Hoofdstuk VII. Stikstof.

VII.1. Inleiding

Biologisch belangrijke vormen van stikstof in de bodem zijn ;

- organisch gebonden stikstof in levende organismen
- organisch gebonden stikstof in dood organisch materiaal
- ammonium, nitriet en nitraat
- stikstofgas en gasvormige stikstofoxiden

Als stikstofbronnen kunnen genoemd worden:

- atmosferische stikstof ; door symbiotische en niet-symbiotische stikstoffixerende algen en bacteriën
- organisch gebonden stikstof uit plantaardige en dierlijke afvalstoffen

(Gambrell & Patrick 1978)

Al deze stikstofvormen kunnen via omzettingen uit elkaar ontstaan.

Welke stikstofvorm we aantreffen hangt voornamelijk af van de zuurgraad, de redoxpotential, de temperatuur, de aard en hoeveelheid organische stoffen en van de aard en de hoeveelheid aanwezige planten en micro-organismen.

In anaërobe bodems zijn de voornaamste stikstof-omzettingen:

- a) de ophoping van ammonium
- b) denitrificatie
- c) fixering van atmosferische stikstof

Zowel onder aërobe als onder anaërobe omstandigheden is stikstof een groei-limiterende voedingsstof.

Dit ondanks het feit dat de concentraties opgeloste stoffen in het bodemwater van anaërobe bodems aanzienlijk kunnen zijn.

Onder anaërobe omstandigheden vinden nl. omzettingen van stikstof plaats, die resulteren in een stikstofverlies voor de bodem.

Gezien het feit dat stikstof vaak groei-beperkend is in een bodem, is de mens er toe over gegaan om grote hoeveelheden stikstof te fixeren en als meststof te gebruiken.

Hutchinson (1973) schat dat de menselijke stikstof-fixatie ongeveer net zo groot is als de totale biologische stikstoffixatie.

VII.2. Ophoping van ammonium.

Bij de afbraak van organisch materiaal komt veel ammonium vrij, vooral bij de afbraak van verbindingen als eiwitten, aminozuren, purinen en ureum.

Nitraatreductie draagt minder dan 1% bij aan de ammonium-vorming. Naast ammonium wordt bij de afbraak van organisch materiaal ook koolzuurgas en lichte vetzuren gevormd. Deze vetzuren worden gefermenteerd tot methaangas.

De mineralisatie van organisch gebonden stikstof in anaërobe bodems stopt bij de vorming van ammonium, omdat zuurstof ontbreekt om ammonium verder om te kunnen zetten in nitriet en nitraat.

De afbraak van organische stoffen onder aërobe omstandigheden verloopt aanzienlijk sneller dan onder anaërobe omstandigheden.

Aërobe ammonificatie wordt namelijk verzorgd door vele soorten bacteriën en schimmels. De ammoniumvorming onder deze omstandigheden is weliswaar hoog, maar dankzij de hoge energieomzettingen die met een aërobe ammonificatie gepaard gaan, kan veel ammonium direct weer worden gebruikt voor de synthese van nieuw cel-materiaal.

Onder anaërobe omstandigheden wordt ammonificatie van organisch materiaal uitgevoerd door anaërobe bacteriën. Deze bacteriën voeren hun omzettingen uit op een veel lager energie-niveau, terwijl ze veel minder nieuw celmateriaal (kunnen) synthetiseren.

De aërobe ammonificatie is dus wel hoger dan de anaërobe ammonificatie, maar de behoefte aan ammonium voor opbouw van celmateriaal is onder anaërobe omstandigheden aanmerkelijk geringer dan onder aërobe omstandigheden.

Derhalve wordt in anaërobe bodems veel meer ammonium aangetroffen dan in aërobe bodems.

(Ponnamperuma 1972).

VII.3. Het lot van ammonium in de bodem.

Ammonium, als kation, kan worden gekoppeld aan colloïdale minerale en organische bodembestanddelen via de werking van kation-uitwisselings-mechanismen. Dit uitwisselingsmechanisme staat in evenwicht met de bodemoplossing, zodat ammonium uiteraard ook in opgeloste toestand aanwezig kan zijn.

Het opgeloste, vrije ammonium is direct beschikbaar voor opname door planten en micro-organismen.

Onder aërobe omstandigheden is ammonium tamelijk immobiel, maar onder anaërobe omstandigheden kan dankzij de lage ammonium-behoefte zoveel ammonium ophopen, dat het niet langer door kation-uitwisselingsmechanismen kan worden vastgehouden. De ammoniumconcentratie in het bodemwater kan daardoor dus aanzienlijke waarden aan gaan nemen. Afgezien van immobilisatie en opname door planten is ammonium onder anaërobe omstandigheden chemisch stabiel.

(Gambrell & Patrick 1978)

In de zuurstofrijke toplaag van een anaërobe bodem is ammonium een ander lot beschoren.

In die anaërobe toplaag valt ammonium ten prooi aan chemo-autotrofe bacteriën, die zorgen voor de nitrificatie van ammonium via nitriet tot nitraat.

(43)

ten gevolge van deze omzetting en ten gevolge van het ontwijken van ammonium in de vorm van ammoniak-gas vanuit de toplaag van de bodem, zal er een concentratie-verval van ammonium in de bodem ontstaan. In de bodem zal ammonium dus naar boven diffunderen. (Gambrell & Patrick 1978, Ponnamperuma 1972). Het stikstofverlies van een anaërobe bodem hangt voornamelijk af van de dikte van de aërobe toplaag van de bodem en ook van de diffusiesnelheid van ammonium in de anaërobe lagen (Patrick & Gotoh 1974).

VII.4. Het lot van nitraat in de bodem

Het door nitrificatie in de toplaag van een anaërobe bodem gevormde nitraat, kan natuurlijk worden geassimileerd door planten en micro-organismen. Ammonium verdient echter de voorkeur, omdat nitraat eerst gereduceerd zal moeten worden (hetgeen energie kost).

Nitraat zal daarom maar in geringe hoeveelheden in organisch materiaal terechtkomen. Het gevormde nitraat zal zich dus in de aërobe toplaag van de anaërobe bodem ophopen, waardoor een concentratieverval naar beneden ontstaat.

Nitraat zal dus naar de anaërobe lagen gaan diffunderen, mede dankzij de grote mobiliteit van dit ion.

In de anaërobe zône aangekomen kan nitraat weer worden gebruikt als terminale electronenacceptor voor de ademhaling van denitrificerende bacteriën (Greenwood 1962). De stikstof wordt dan omgezet in stikstofgas of gasvormige stikstofoxiden (Gambrell & Patrick 1978).

Volgens Stefanson (1972 b) wordt in een bodem met planten vooral stikstofgas geproduceerd en in een bodem zonder planten vooral gasvormige stikstofoxiden.

De snelheid van de denitrificatie is afhankelijk

van de aanwezigheid van organisch materiaal (energiebron) (Armstrong 1975).

De verliezen aan stikstof, oorspronkelijk toegediend bijvoorbeeld als ammoniumverbinding, kunnen tot aanzienlijke waarden oplopen (zeker 20 à 50 %).

De toegevoegde ammonium wordt nl. genitrificeerd, zakt daarna als nitraat naar de gereduceerde bodemlagen en wordt daar genitrificeerd en verdwijnt tenslotte naar de atmosfeer. (Ponnamperuma 1972).

Van alle genoemde stikstof-omzettingen verloopt de nitrificatie in de aërobe toplaag het langzaamst en is de snelheidsbepalende stap (Gambrell & Patrick 1978, Reddy et al 1976).

Planten kunnen de stikstof-omzettingen in de anaërobe bodem aanzienlijk beïnvloeden.

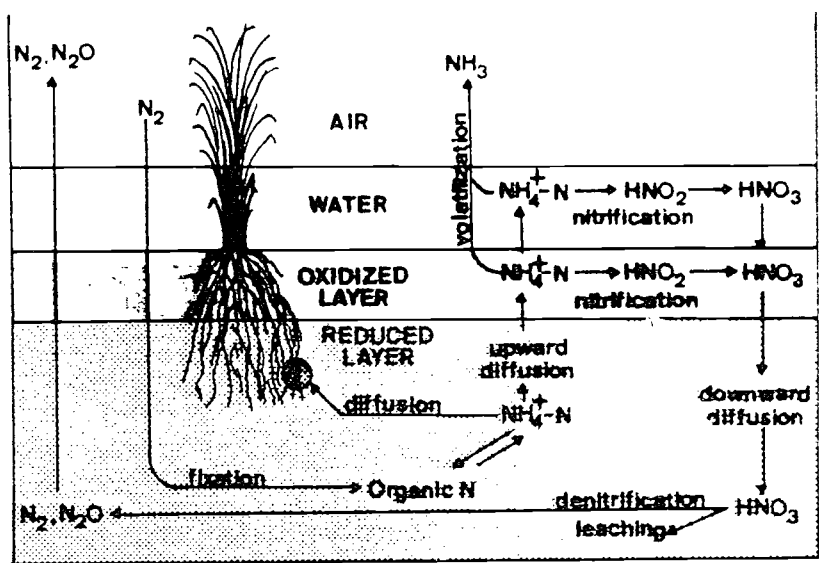
In de eerste plaats kunnen planten door stikstof op te nemen het verlies beperken. (Broadbent & Tusneem 1971).

Planten met een intern aëratie-systeem (luchtkanalen) hebben veelal een aëroob laagje rond de wortels in anaërobe bodemlagen. In deze aëroobe rhizosfeer kunnen zich nitrificerende bacteriën nestelen, waardoor de nitrificatie toeneemt en daarmee ook het stikstofverlies. De nitrificatie was immers de snelheidsbepalende omzetting in de stikstofomzettingen.

Ook de denitrificatie wordt door planten bevorderd. Planten kunnen nl. organische verbindingen in hun rhizosfeer uitscheiden, die gemakkelijk door de denitrificerende bacteriën als energiebron gebruikt kunnen worden. (Woldendorp 1978, Stefanson 1972 a).

Een samenvattend model van de stikstofomzettingen in een gereduceerde bodem wordt gegeven door Gambrell & Patrick (1978).

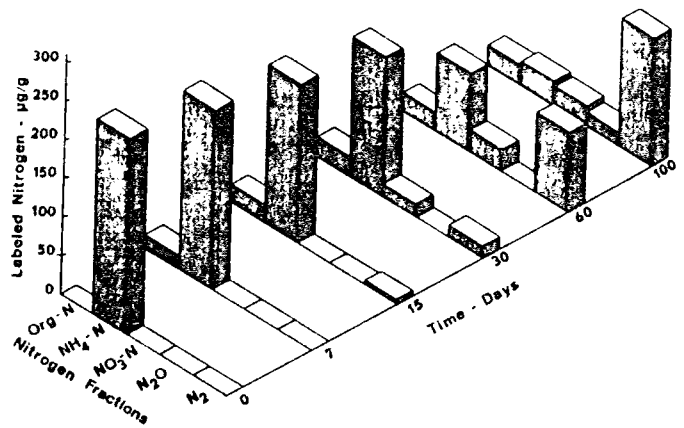
(zie volgende pagina)



Nitrogen transformations in a flooded soil-plant system.

(Gambrell & Patrick 1978) *Figuur 13*

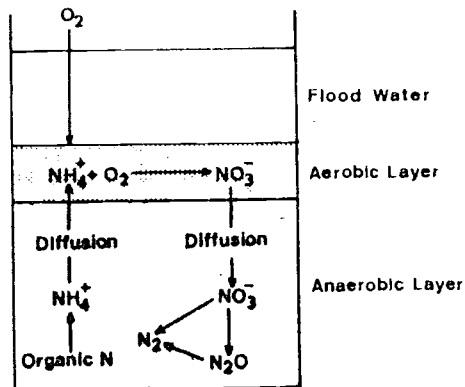
In de onderstaande figuur is duidelijk te zien dat de nitrificatie de snelheidsbepalende stap moet zijn. Een ammonium-gift aan een gereduceerde bodem verdwijnt in de loop van de tijd naar organische verbindingen en naar stikstofgas. Nitraat-ophoping is niet of nauwelijks aanwezig (Patrick & Reddy 1976).



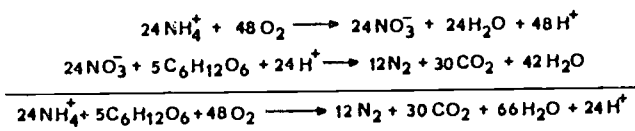
-The distribution of labelled ammonium among various N fractions in a flooded soil following incubation under 30% O_2 .

Figuur 14.

In de onderstaande figuur staat een samenvatting van de stikstofomzettingen in een anaërobe bodem, uitgebreid met de reactievergelijkingen van deze omzettingen (Patrick & Reddy 1976).



Nitrification - Denitrification Reaction:



Figuur 15.

Ook in aërobe bodems kan denitrificatie optreden, nl. in de anaërobe centra van de wat grotere bodemstructuren.

Denitrificatie kan zowel onder anaërobe als onder aërobe omstandigheden plaatsvinden (Armstrong 1975).

Nitriet is zowel een intermediair product in de nitraat-reductie als in de oxidatie van ammonium tot nitraat.

Het stikstofverlies door denitrificatie van nitriet kan dan ook aanzienlijke waarden aannemen, vooral in bodems die afwisselend nat en droog zijn. Als regel worden deze stikstofverliezen onderschat. Patrick & Wyatt (1964) vermelden een verlies van 15 tot 20 % aan stikstof wanneer afwisselende overstromingen plaatsvinden.

In de droge periode wordt stikstof genitrificeerd, terwijl in de natte perioden denitrificatie plaatsvindt.

Bremner & Shaw (1958) vermelden dat 80 à 90 % van toegevoegde nitraatbemesting binnen 5 dagen wordt gedenitrificeerd, afhankelijk van pH, temperatuur en watergehalte.

Greenland (1962) bevestigt de resultaten van Bremner & Shaw.

VII.5. Stikstoffixatie

Stikstoffixatie geschiedt door de reductie van stikstofgas tot ammonium.

Voor deze reductie is een zeer lage redoxpotentiaal vereist (een zeer hoge electronenaffiniteit), die onder natuurlijke omstandigheden alleen bereikt kan worden met behulp van fotosynthese of anaërobe respiratie.

In anaërobe bodems zijn dus alleen blauwgroene algen aan de oppervlakte en dieper gehuisveste bacteriën tot de fixatie van stikstof in staat.

De toevoer van stikstof kan in anaërobe bodems alleen geschieden door middel van diffusie via het bodemvocht. In anaërobe bodems waarin planten met een intern aëratie-systeem groeien (bijv. rijst) kan de benodigde stikstof ook worden aangevoerd via de luchtkanalen van de betreffende planten.

Toevoeging van organisch materiaal aan rijstakkers (bijv. rijst-stro) deed de stikstoffixatie aanmerkelijk toenemen (Mac Rae & Castro 1967). (Ponnamperuma 1972).

Hoofdstuk VIII. Zwavel.

Zwavel komt in bodems zowel in organische als in anorganische vorm voor. De voorkomende valenties zijn -2 (sulfide), 0 (zwavel) en +6 (sulfaat).

In aërobe bodems zijn de voornaamste omzettingen van zwavel:

- oxidatie van sulfide, zwavel en organische zwavelverbindingen tot sulfaat
- reductie van sulfaat en inbouw in plantaardige en microbiële weefsels

In anaërobe bodems zijn de belangrijkste zwavelomzettingen:

- reductie van sulfaat tot sulfide door obligaat anaërobe bacteriën (vnl. *Desulfovibrio* spp.)
boven een redoxpotentiaal van -150 mV vindt geen sulfaatreductie plaats (Connell & Patrick 1968)
- vorming van sulfide uit organisch materiaal

(Gambrell & Patrick 1968, Ponnampereuma 1972)

Het gevormde sulfide kan:

- reageren met metaalionen tot (on)oplosbare sulfiden
- als waterstofsulfide een rol spelen als waterstofdonor fungeren voor fotosynthetische groene en purper-zwavelbacteriën
- chemisch en biologisch worden geoxideerd op de grenzen van aërobe en anaërobe lagen in de bodem.

(Armstrong 1975, Gambrell & Patrick 1978, Ponnampereuma '72).

Het gevormde sulfide wordt meestal direct gebonden aan metaalionen, voornamelijk ijzer(II), tot een slecht oplosbaar sulfide.

In ijzerhoudende bodems wordt vorming van waterstofsulfide voorkomen door de aanwezigheid van ijzer (Bloomfield 1969). In anaërobe wateren kunnen daarentegen enorme hoeveelheden waterstofsulfide vrijkomen (veenkoloniale kanalen).

Volgens Starkey (1966) vindt de sulfaatreductie door *Desulfovibrio* spp. vnl. plaats bij pH waarden van 5,5-9,0, een breed traject dus.

Desulfovibrio spp. produceert acetaat als afval-produkt. Dit acetaat kan weer gebruikt worden door Methanobacterium spp., die het omzetten in methaan (Cappenberg 1975).

In anaërobe bodems is (dankzij de heersende pH) meestal waterstofsulfide of HS^- aanwezig, maar de hoeveelheid sulfide is voldoende om FeS neer te slaan, zodat het reactie-evenwicht verschuift naar de kant van sulfide. FeS vormt met water een pikzwart neerslag van hydrotroïlliet ($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) dat meestal in colloïdale vorm in de bodemoplossing voorkomt.

$\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kan worden omgezet in pyriet (FeS) wanneer voldaan is aan voorwaarden als strikte anaërobie, aanwezigheid van sulfaatreducerende bacteriën, een sulfaatvoorraad en vers organisch materiaal. Deze omstandigheden zijn vooral aan te treffen in rivierdelta's en estuaria. Na drainage en blootstelling aan lucht worden de pyrieten geoxideerd tot ijzersulfaat en zwavelzuur en ontstaat een "acid sulphate soil" of kateklei met een pH in de buurt van pH 2. (Ponnamperuma 1972).

Behalve ijzer, kunnen ook mangaan, zink, koper en kwik een neerslag vormen met sulfide. Alleen mangaansulfide is beter oplosbaar dan ijzersulfide, zink-, koper-, en kwik-sulfide zijn (in toenemende mate) slechter oplosbaar dan ijzersulfide (Engler & Patrick 1975).

De bufferende werking van reduceringsreacties voorafgaand aan de sulfaatreductie op de redoxpotentiaal voorkomt vaak het bereiken van de voor de sulfaatreductie kritische redoxpotentiaal.

Als gevolgen voor de plantengroei zijn te noemen:

- zwavel-tekorten
- toxische hoeveelheden H_2S (vooral bij ijzergebrek)
- gebrek aan koper en zink (vormen onoplosbare sulfiden.).

(Ponnamperuma 1972).

Hoofdstuk IX. Fosfor.

Fosfor kan in de bodem voorkomen als:

- oplosbare organische fosfaten
- oplosbare anorganische fosfaten
- ijzer(III)fosfaat (vooral in zure bodems)
- aluminiumfosfaat (vooral in zure bodems)
- fosfaten geabsorbeerd aan ijzer(III) en Mn(IV) - hydroxiden
- magnesiumfosfaat (vooral in neutrale en alkalische bodems)
- calciumfosfaat (vooral in neutrale en alkalische bodems)
- onoplosbare organische fosfaten

Ijzer(III)-en aluminiumfosfaten splitsen als de pH daalt. Calciumfosfaat splitst als de pH daalt.

Ten gevolge van reducering van de bodem neemt de beschikbaarheid van fosfaat als regel toe (Shapiro 1958 a) Ook toevoeging van organisch materiaal doet de beschikbaarheid van fosfaat in anaërobe bodems toenemen (Shapiro 1958 b).

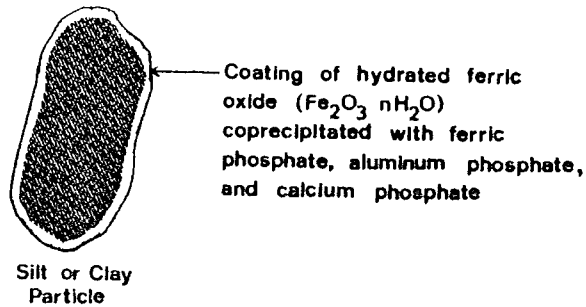
In kalkarme bodems is de verhoogde oplosbaarheid van fosfaat geassocieerd met een verlaging van de redox-potentiaal en een stijging van Fe(II) gehalte, zodat een rol van Fe(II)-fosfaten waarschijnlijk lijkt.

In zure bodems stijgt de concentratie opgelost fosfaat ten gevolge van :

- hydrolyse van Fe(III)- en Al-fosfaten
- afsplitsen van fosfaatgroepen gebonden aan klei en aan gehydrateerde Fe(III)- en Al-oxiden (zie figuur)
- reductie van Fe(III) tot Fe(II), waarbij gebonden fosfaat vrijkomt.

De beide eerstgenoemde verschijnselen worden veroorzaakt door de pH stijging ten gevolge van de reductie van de bodem.

(Armstrong 1975, Ponnampereuma 1972).



Coprecipitation of phosphate compounds within coating of hydrated ferric oxide on soil particles.

Figuur 16. (Patrick & Mahapatra 1968)

In alkalische bodems is de stijging van het gehalte aan opgelost fosfaat een gevolg van de pH daling in deze bodems als reactie op overstroming en reducering.

Als de pH daalt, stijgt de oplosbaarheid van hydroxylapatiet ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \text{OH}$).

De fosfaationen die door deze reacties vrijkomen en de fosfaationen die vrijkomen bij de afbraak van organische materialen kunnen worden geresorbeerd door gehydrateerd aluminiumoxide en door kleideeltjes (in de anaërobe bodemlagen).

In de aërobe toplaag van een gereduceerde bodem, kan het door diffusie aangevoerde fosfaat weer worden neergeslagen.

Het is moeilijk te zeggen hoe het gedrag van fosfor in de bodem precies verloopt.

Zestig procent van het opgeloste fosfaat kan van organische oorsprong zijn. Fosfaat kan verder deel uitmaken van oplosbare complexen met Ca, Mg, Al en Fe en van colloïden.

De identiteit van vaste, fosfaathoudende stoffen is moeilijk vast te stellen, het kan variëren van geabsorbeerd fosfaat tot echte chemische verbindingen.

Het is heel goed mogelijk dat absorptie belangrijker is is dan de vorming en oplossing van neerslagen in de regulatie van de fosfaatconcentratie.

Blijkbaar wordt in alkalische bodems de fosfaatconcentratie gereguleerd door de oplosbaarheid van hydroxylapatiet en in gereduceerde zure bodems door de absorptie van fosfaat aan kleimineralen en aluminiumoxiden.

(Gambrell & Patrick 1978, Ponnamparuma 1972).

De uitgangskoncentraties van fosfaat zijn van groot belang voor wat er gaat gebeuren. Is de aanvankelijke concentratie van opgelost fosfaat laag, dan zal o.i.v. anaërobie méér fosfaat in oplossing gaan. Is de uitgangskoncentratie hoog, dan zal o.i.v. anaërobie juist een neerslag van fosfaat plaatsvinden (Patrick & Khalid 1974).

Hoofdstuk X. Ijzer

De belangrijkste chemische reactie die optreedt bij waterverzadiging van een bodem is de reductie van driewaardig ijzer tot tweewaardig ijzer.

De voornaamste gevolgen van de ijzerreductie zijn:

- een stijging van de Fe(II) concentratie en een evenredige daling van de Fe(III) concentratie
- stijging van de zuurgraad
- vervanging van kationen op uitwisselbare plaatsen door Fe(II)
- verhoging van de oplosbaarheid van fosfaten en silicaten
- vorming van nieuwe minerale verbindingen

Binnen de eerste twee weken na een overstroming zal afhankelijk van de temperatuur, hoeveelheid organische stof en mate van kristallisatie, 5 à 50 % van de vrije ijzeroxiden worden gereduceerd. Hoe lager de mate van kristallisatie, hoe hoger het reductie-percentages. De omzettingen zijn uiteraard afhankelijk van de bodemomstandigheden.

Zure bodems met veel organisch materiaal en ijzer geven de eerste 3 weken een enorme toename van tweewaardig ijzer te zien, met een scherpe daling in de daar op volgende periode (t.g.v. neerslag van FeS). Bodems met veel organisch materiaal, maar met weinig ijzer hebben na enige weken een hoge Fe(II) concentratie opgebouwd, die enige maanden kan blijven bestaan. In neutrale en kalkrijke bodems wordt zelden een belangrijke ijzerreductie aangetroffen.

De daling van de ijzerconcentratie in het bodemvocht kan behalve door neerslag van FeS ook worden veroorzaakt door het vormen van $Fe_3(OH)_8$ of $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$ ten gevolge van de pH veranderingen en de daling van de kollzuurgasconcentratie.

Het grootste gedeelte van het water-oplosbare ijzer is aanwezig als bicarbonaat, zouten van lagere vetzuren en complexen met humuszuren.

De concentratie van tweewaardig ijzer heeft een grote invloed op de concentratie van Ca, Mg, Na, NH_4 en K ionen.

Deze beïnvloeding verloopt via de uitwisselingsreacties van tweewaardig ijzer met de genoemde ionen aan het adsorptiecomplex van de kleimineralen in de bodem. Het ijzer wordt geleverd door de splitsing van Fe_3O_4 , deze splitsing gaat voortdurend door, zodat de uitwisseling kan blijven verlopen. De concentraties van bovengenoemde ionen kunnen dan ook aanzienlijke waarden aan gaan nemen.

Tweewaardig ijzer dat diffundeert naar de zuurstofrijke toplaag van een gereduceerde bodem, kan daar geoxideerd worden en vormt roest-korrels en huidjes om bodemdeeltjes en plantenwortels.

De grijze kleur van anaërobe bodems wordt veroorzaakt door FeS, maar ook door het gehydrateerde magnetiet ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) of $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ samen met hydrotroïlliet ($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Bij voortdurende anaërobie kunnen deze verbindingen overgaan in gedehydrateerde vorm (magnetiet en pyriet) terwijl ook ijzersilicaten, sideriet (FeCO_3) en vivianiet $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ gevormd kunnen worden.

[Armstrong 1975; Penningsma 1972]

Hoofdstuk XI Mangaan

In waterverzadigde bodems zijn de voornaamste reacties waarbij mangaan is betrokken:

- de reductie van Mn(IV) tot Mn(II)
- een stijging van de concentratie opgelost Mn²⁺
- vorming van het neerslag MnCO₃
- re-oxidatie van Mn(II) in geoxideerde lagen

Binnen 3 weken na een overstroming is vrijwel alle mangaan gereduceerd, hetzij chemisch, hetzij biologisch.

Zure bodems met veel Mn en veel organisch materiaal geven een snelle stijging van Mn(II) te zien tot ca. 90 ppm na ongeveer 2 weken. Daarna daalt de mangaanconcentratie snel dankzij de vorming van een mangaancarbonaat-neerslag.

Wanneer een bodem weinig organisch materiaal bevat, maar wel veel Mn, dan blijft de hoge Mn(II)-concentratie veel langer gehandhaafd.

In alkalische bodems en bodems met weinig Mn, komen zelden Mn(II)-concentratties groter dan 10 ppm voor.

In anaërobe bodems bevat het bodemwater Mn²⁺, MnHCO₃⁺ en organische, mangaanhoudende complexen.

De aanvoer van Mn(II) geschiedt door de reductie van Mn(IV), de afvoer door kation-uitwisselingsprocessen, de vorming van neerslagen en de vorming van onoplosbare complexen.

Mangaan(II) kan diffunderen naar de geoxideerde top-laag van de bodem en kan daar worden geoxideerd.

Het is dan terug te vinden in gemengde Fe(III) en Mn(IV)-oxiden in korrels.

Ijzer(III)oxiden kunnen nl Mn(IV) absorberen en co-precipitaten vormen.

(Armstrong 1975, Gambrell & Patrick 1978, Ponnamparuma 1972).

Hoofdstuk XII Silicium.

Silicium kan in de bodem voorkomen als:

- amorf en kristallijn kwarts (SiO₂)
- silicaat (vnl. aluminiumsilicaten)
- opgelost silicium
- gebonden aan gehydrateerde oxiden van Fe en Al.

Opgelost silicium komt voor als monomeer Si(OH)₄ en staat in evenwicht met amorf SiO₂.

Na een overstroming stijgt de concentratie van opgelost silicium licht om daarna weer geleidelijk af te nemen, na enige maanden van continue waterverzadiging kan de concentratie van opgelost silicium zelfs lager worden dan in de aërobe periode.

De genoemde concentratie-stijging wordt veroorzaakt door reductie van silicium-absorberende Fe(III)oxiden en door de invloed van CO₂ op de oplosbaarheid van aluminiumsilicaten.

De daling in de concentratie wordt veroorzaakt door de daling van de koolzuurgasconcentratie, gevolgd door de recombinate van aluminiumsilicaten.

(Pouwampereuma 1342)

Hoofdstuk XIII Spore-elementen

Borium, Kobalt, Koper, Molybdeen en Zink zijn niet betrokken in redox-reacties.

Hun oplosbaarheid en mobiliteit wordt echter wél beïnvloed door de reducering van de bodem.

Fe(III) en Mn(IV) reductie verhoogt de oplosbaarheid van Co, Cu en Zn.

De pH veranderingen en de vorming van sulfiden verlagen de oplosbaarheid van deze elementen echter weer.

In het algemeen worden na overstroming verhoogde concentraties in het bodemwater aangetroffen van Co, Cu en Mb en een verlaagde Zn concentratie.

Overstroming van bodems met water dat behoorlijke hoeveelheden afvalstoffen bevat of met vloeibare meststoffen kan de concentratie van spore-elementen i.h.a. sterk doen toenemen.

(Ponnamperuma 1972).

Hoofdstuk XIV Micro-biologische activiteiten.

(in de voorgaande hoofdstukken is voortdurend melding gemaakt van microbiële respiratie als de grote drijvende kracht achter de bodemreductie, vandaar dat in dit hoofdstuk de belangrijkste invloeden van micro-organismen nog even nader worden belicht).

In goed geaëreerde bodems zijn aërobe en facultatief anaërobe bacteriën aanwezig, die voor hun ademhaling gebruik maken van zuurstof als terminale electronen-acceptor.

Na een overstroming wordt de zuurstofvoorraad in de bodem snel opgebruikt door de respiratie van deze organismen. Daarna verdwijnen de aërobe micro-organismen en de populaties van aanvankelijk facultatief-anaërobe en later ook van obligaat-anaërobe micro-organismen breiden zich sterk uit.

Deze micro-organismen zullen andere verbindingen dan zuurstof moeten gebruiken als terminale electronenacceptor voor hun ademhaling.

In de aërobe toplaag van gereduceerde bodems zullen aërobe micro-organismen echter normaal kunnen blijven functioneren.

Het naast elkaar voorkomen van zowel aërobe als anaërobe stofwisselingstypen in de bodem heeft een grote invloed op de beschikbaarheid van voedingsstoffen voor planten, maar ook op de aanwezigheid van giftige stoffen.

De oxidatie van organisch materiaal levert de benodigde metabolische energie voor de groei van de micro-organismen. Deze oxidatieve processen resulteren echter in een overschot aan electronen.

De vrijkomende electronen zullen ergens naar toe moeten, daarom is de oxidatie van energie-rijke organische substraten gekoppeld aan de reductie van andere, electronenaccepterende stoffen.

De meest geschikte electronenacceptor is, zoals genoemd, zuur-stof, deze reductie levert de meeste energie op.

Bij afwezigheid van zuurstof zullen de obligaat-aërobe micro-organismen niet langer in leven kunnen leven. De overblijvende micro-organismen zullen een andere electronenacceptor gebruiken. Dat kan een anorganische stof zijn, we spreken dan van anaërobe respiratie, maar in het geval dat organische stoffen als electronenacceptoren gebruikt worden spreken we van fermentatie of gisting.

Als anorganische electronenacceptoren zijn in de bodem beschikbaar; nitraat, mangaan(IV), ijzer (III), sulfaat en ook de anorganische afvalprodukten van dissimilatie-processen als koolzuurgas. Onder bepaalde omstandigheden kunnen zelfs waterstofionen als electronenacceptor fungeren.

De energie-opbrengst per eenheid afgebroken organische stof is bij aërobe respiratie veel hoger dan bij anaërobe respiratie. De afbraak van organisch materiaal verloopt onder anaërobe omstandigheden dan ook veel langzamer dan onder aërobe omstandigheden. Onder anaërobe omstandigheden is zelfs accumulatie van organisch materiaal mogelijk.

Bij aërobe respiratie komen koolzuurgas, water, nitraat, sulfaat en humusbestanddelen als afvalstoffen vrij. Anaërobe respiratie levert koolzuurgas, methaangas, waterstofgas, ammonium, waterstofsulfide, gistingsprodukten als organische zuren en alcoholen en ook minder gehumificeerde humusbestanddelen op.

Voor de reductie van een bodem zijn dus noodzakelijk:

- de afwezigheid van zuurstof
- de aanwezigheid van anaërobe micro-organismen
- de aanwezigheid van voldoende organische materiaal als energie-bron.

De mate van reductie hangt af van:

- hoeveelheid en beschikbaarheid van de energie-leverende organische stoffen.
- aard en hoeveelheid van de aanwezige electronen-acceptoren
- zuurgraad
- temperatuur

Takai & Kamura(1966) geven in onderstaande tabel een overzicht van de opeenvolgende gebeurtenissen m.b.t. microbiële activiteiten in waterverzadigde "paddy soils" (rijstakkers)

Succession of microbial metabolism in waterlogged paddy soils

Period of incubation	Stage of reduction	Chemical transformation	Initial Eh in soil V	Expected pattern of energy metabolism	Formation of NH ₄ -N	Formation of CO ₂	Formation of organic acid	Hypothetical pattern of organic matter decomposition
Earlier	The 1st stage	Disappearance of molecular oxygen	+ 0.6 ~ + 0.5	Oxygen respiration	Rapid progress	Rapid progress	Usually not accumulated without fresh org. matter	Aerobic and semi-anaerobic decomposition process
		Disappearance of nitrate	+ 0.6 ~ + 0.5	Nitrate reduction				
Later	The 2nd stage	Formation of Mn ²⁺	+ 0.6 ~ + 0.4	(Manganate reduction)	Slow progress	Slow progress	Early stage: rapid accumulation Advanced stage: rapid decrease	Anaerobic decomposition process
		Formation of Fe ²⁺	+ 0.5 ~ + 0.3	(Ferric ion reduct.)				
Later	The 2nd stage	Formation of sulphide	0 ~ - 0.19	Sulphate-reduction	Slow progress	Slow progress	Early stage: rapid accumulation Advanced stage: rapid decrease	Anaerobic decomposition process
		Formation of hydrogen	- 0.15 ~ - 0.22	Fermentation				
		Formation of methane	- 0.15 ~ - 0.19	Methane fermentation				

Figuur 17.

Hoofdstuk XV. Een vergelijking tussen het lot van organische pesticiden in aërobe en anaërobe bodems.

Hoewel de meeste organische stoffen onder aërobe omstandigheden beter worden afgebroken dan onder anaërobe omstandigheden, zijn er sommige soorten van pesticiden die juist onder anaërobe omstandigheden beter worden afgebroken.

Pesticiden, hoewel meestal toegepast op aërobe (landbouw-)gronden kunnen via drainage-water en waterwegen afgevoerd en (na overstroming) of irrigatie of zelfs door de lucht terecht komen op lager gelegen, periodiek overstroomde gronden (bijvoorbeeld beekdalen).

DDT (dichloordiphenyltrichloorethaan) wordt onder aërobe omstandigheden langzaam afgebroken tot het eveneens schadelijke DDE. Onder anaërobe omstandigheden is DDD het afbraakprodukt. De afbraak van DDT tot DDD verloopt m.b.v. micro-organismen, een extra energie-bron is wèl nodig (Guenzi & Beard 1968)

Hexachloorcyclohexaan(benzeenhexachloride)

wordt anaëroob afgebroken tot o.a. CO₂, maar blijft onder aërobe condities intact. Het bekende lindaan is een isomeer van benzeenhexachloride.

MacRae et al(1967) toonden de rol van micro-organismen ondubbelzinnig aan; gesteriliseerde, anaërobe grond bevatte na de proef nog alle toegevoegde lindaan, niet-gesteriliseerde grond, anaëroob, vertoonde een snelle afbraak van lindaan.

Dinitro-anilines worden gebruikt bij de gewasbescherming van katoen,soya en pinda. Anaërobe afbraak verloopt veel sneller dan aërobe afbraak (Helling 1976).

Toxaphene wordt door anaërobe micro-organismen bij ca. -100 mV (redoxpotentiaal) zeer snel afgebroken. In waterverzadigde en geroerde bodemmonsters werd binnen 6 weken 98% van de toegevoegde hoeveelheid toxapheen afgebroken

Trifluraline wordt door anaërobe micro-organismen afgebroken bij een redoxpotentiaal van 150 à 50 mV (Willis et al 1974).

Heptachloor, dieldrin, endrin zijn insectiden die volgens Guenzi et al. (1971) onder anaërobe omstandigheden minder persistent zijn dan onder aërobe omstandigheden.

De afbraak onder anaërobe omstandigheden van de genoemde pesticiden verloopt alleen indien de bodem in voldoende mate gereduceerd is. De aanwezigheid van organisch materiaal is dus vereist om de gewenste reductie te bewerkstelligen en tevens om de energie te leveren voor de afbraak van de bestrijdingsmiddelen (Gambrell & Patrick 1978).

- - - - -

Hoofdstuk XVI Literatuur.

1) Armstrong, W. - Waterlogged soils. In: Environment
1975 and plant ecology (J.R. Etherington
ed.) John Wiley & Sons Ltd. London
etc. 1975.

2) Armstrong, W.; Boatman- Some field observations relating the
D.J. 1967 growth of bog plants to conditions of
soil aeration. Journal of Ecology
55(1967):101-110.

3) Bannister, P. - Introduction to physiological plant
1976 ecology. Blackwell Scientific Publ.
Oxford etc. 1976.

4) Black, C.A. - Soil-Plant relationships 2nd.ed.
1968 John Wiley & Sons Ltd. London etc. 1968

5) Blom, C.W.P.M. - Effects of trampling and soil compac-
1976 tion on the occurrence of some Plantago
species in coastal sand dunes, I.
Oecologia Plantarum 11-3(1976):225.

6) Blom, C.W.P.M. - Proefschrift K.U.Nijmegen 1979
1979

7) Bloomfield, C. - Sulphate reduction in waterlogged soils
1969 The Journal of Soil Science 20(1969):207

8) Bohn, H.L. - Electromotive forces of inert electrodes
1968 in soil suspensions. Soil Science Soc.
Am.Proc. 32(1968):211

9) Bohn, H.L. - Redox Potentials. Soil Science 112(1971)
1971 :39.

10) Bremner, J.M.; Shaw, K. - Denitrification in soil. I: Methods of
1958 investigation II: Factors affecting de-
nitritification. The Journal of Agricul-
tural Science - I: 51(1958):22
II: 51(1958):40

11) Broadbent, F.E.; Tus- Losses of nitrogen from some flooded
neem, M.E. 1971 soils in tracer experiments. Soil Science
Soc.Am.Proc. 35(1971):922.

12) Cappenberg, Th.E. - Relationships between sulfate-reducing
1975 and methane-producing bacteria. Plant
and Soil 43(1975):125

13) Connell, W.E.; Sulfate reduction in soil: Effects of
Patrick, W.H. 1968 redox potential and pH. Science 159
(1968):86.

14) Currie, J.A. - The importance of aeration in providing
1962 the right conditions for plant growth.
Journal of the Science of Food and Agriculture 13(1962):380.

15) Dasberg, S.; Bakker, - Characterizing soil aeration under changing
J.W. 1970 soil moisture conditions for bean
growth. The Agronomy Journal 62(1970):689

16) Engler, R.M.; - Stability of sulfides of manganese, iron,
Patrick, W.H. 1975 zinc, copper and mercury in flooded and
non-flooded soil. Soil Science 119 (1975)
217.

17) Fast, J.D. - Materie en Leven.
1972 Natuur en Techniek-december 1972.

18) Gambrell, R.P. ; - Chemical and microbiological properties
Patrick, W.H. 1978 of anaerobic soils and sediments. In:
Plant life in anaerobic environments
(Hook & Crawford eds.) Ann Arbor Sc.Publ.
Inc.- Ann Arbor Michigan USA 1978.

19) Grable, A.R. - Soil aeration and plant growth
1966 Advances in agronomy 18(1966):57.

20) Greenland, D.J. - Denitrification in some tropical soils.
1962 The Journal of Agricultural Science
58(1962):227.

21) Greenwood, D.J. - The effect of oxygen concentration on the
1961 decomposition of organic materials in
soils. Plant and Soil 14(1961):360.

22) Greenwood, D.J. - Nitrification and nitrate dissimilation in
soil. Plant and Soil 17(1962):365.

23) Greenwood, D.J. - Distribution of carbon dioxide in the
1970 aqueous phase of aerobic soils. The
Journal of Soil Science 21(1970):314.

24) Greenwood, D.J., - Direct measurement of the distribution of
Goodman, D. 1967 oxygen in soil aggregates and in columns of
fine soil crumbs. The Journal of Soil Science
18(1967):182.

25) Guenzi, W.D.; Beard - Anaerobic conversion of DDT to DDD and
W.E. 1968 aerobic stability of DDT in soil.
Soil Science Soc.Am.Proc.32(1968):522.

26) Guenzi, W.D.; Beard, - Influence of soil treatment on persistence
W.E.; Viets, F.G. of six chlorinated hydrocarbon insecticide
1971 in the field. Soil Science Soc.Am.Proc.
35(1971):910.

27) Helling, Ch.S. - Dinitro-aniline Herbicides in Soils.
1976 Journal of Environmental Quality 5(1976):1

28) Hutchinson, G.E., - Eutrophication. American Scientist
1973 61(1973):269.

29) IRRI - Research Highlights for 1974. International
1975 Rice Research Institute, Los Banos
Philippines 1975.

30) Lance, J.C., Whisler, Oxygen utilisation in soil flooded with
F.D.; Bouwer, H. sewage water. Journal of Environmental
1973 Quality 2(1973):345.

31) Mac Rae, I.C.; Castro Nitrogen fixation in some tropical soils.
T.F. 1967 Soil Science 103(1967):277.

32) Mac Rae, I.C.; Raghu, - Persistence and biodegradation of four
K.; Castro, T.F. common isomers of benzene-hexachloride in
1967 submerged soil. Journal of agricultural
and food chemistry 15(1967):911.

33) Meek, B.D.; MacKenzie, The effect of large applications of manure
A.J.; Donovan, T.J.; on movement of nitrate and carbon in an
Spencer, W.F. irrigated desert soil. Journal of Environ-
1974 mental Quality 3(1974):253.

34) Meek, B.D.; Stolzy, L.H. - Short term flooding. In: Plant life in
1973 anaerobic environments (Hook & Crawford
eds.) Ann Arbor Sc. Publ. Inc. - Ann Arbor
Michigan USA 1978.

35) Parr, J.F.; Smith, S. - Degradation of toxaphene in selected an-
1976 aerobic soil environments. Soil Science
121(1976):52.

36) Patrick, W.H.; Delaune Characterization of the oxidized and redu-
R.D. 1972 ced zones in flood soils. Soil Science So-
Am. Proc. 36(1972):573.

37) Patrick, W.H.; Gotoh, The role of oxygen in nitrogen loss from
S. 1974 flooded soils. Soil Science 118(1974):78

38) Patrick, W.H.; Khalid, - Phosphate release and sorption by soils
R.A. 1974 and sediments: Effect of aerobic and
anaerobic conditions. Science 186(1974):5

39) Patrick, W.H.; Mahapatra Transformation and availability to rice
I.C. 1968 of nitrogen and phosphorus in waterlogged
soils. Advances in Agronomy 20(1968):323

40) Patrick, W.H.; Reddy, - Nitrification-Denitrification Reactions in
K.R. 1976 flooded soils and water bottoms. Journal
of Environmental Quality 5(1976):469.

- (6)
- 41) Patrick, W.H.; Wyatt, R. - Soil nitrogen losses as a result of alternate submergence and drying. Soil Science Soc. Am. Proc. 28(1964):267. 1964
- 42) Ponnampereuma, F.N. - The chemistry of submerged soils Advances in Agronomy 24(1972):29-96.
- 43) Reddy, K.R.; Patrick, W.H. Ammonium diffusion as a factor in nitrogen loss from a flooded soil. Soil Science Soc. Am. Proc. 40(1976):528. Phillips, R.E. 1976
- 44) Scheffer, F.; Schachtschabel, P. 1966 - Lehrbuch der Bodenkunde. Ferd. Enke Verlag Stuttgart 1966.
- 45) Schlegel, H.G. 1976 - Allgemeine Mikrobiologie (4. Auflage) G. Thieme Verlag Stuttgart 1976.
- 46) Scott, A.D.; Evans, D.D. - Dissolved oxygen in saturated soil 1955 Soil Science Soc. Am. Proc. 19(1955):7.
- 47) Shapiro, R.E. 1958 a - Effect of flooding on availability of phosphorus and nitrogen. Soil Science 85 (1958) : 190.
- 48) Shapiro, R.E. 1958 b - Effect of organic matter content and flooding on availability of soil- and synthetic phosphates. Soil Science 85(1958) : 267.
- 49) Starkey, R.L. 1966 - Oxidation and reduction of sulfur compounds in soils. Soil Science 101(1966) 297.
- 50) Stefanson, R.C. 1972 a - Soil denitrification in sealed soil-plant systems I. Plant and Soil 33(1972):113
- 51) Stefanson, R.C. 1972 b - Soil denitrification in sealed soil-plant systems II. Plant and Soil 33(1972):129
- 52) Stolzy, L.H., Gundy, S.D.v. 1968 - The soil as an environment for microflora and microfauna. Phytopathology 58(1968)-pp. 889 e.v.
- 53) Takai, Y; Kamura, T. 1966 - The mechanisms of reduction in waterlogged paddy soil. Folia Microbiologica (Prague) 11(1966):304.
- 54) Turner, F.T.; Patrick, W.H. 1968 - Chemical changes in waterlogged soils as a result of oxygen depletion. Transactions Int. Congr. of Soil Science 1968-4:53.
- 55) Whisler, F.D.; Lance, J.C.; Linebarger, R.S. 1974. - Redox Potentials in soil columns intermittently flooded with sewage water. Journal of Environmental Quality 3(1974): 68

56) Willis, G.H.; Wander, R.C.; Southwick, L.M. - Degradation of trifluralin in soil suspensions as related to redox potential
 1974 Journal of Environmental Quality
 3(1974):262.

57) Woldendorp, J.W. - The Rhizosphere as part of the plant-soil system. In: Structure and functioning of plant populations. (A.H.J. Freyssen & J.W. Woldendorp eds.). Verhandelingen Kon.Ned.Acad. v. Wet. - Afd. Natuurk. 2e reeks -deel 70 North Holland Publ. Company Amsterdam etc. 1978.

