

John Juijn

Redfield Ratio, hoe staat het er mee?

In Het Aquarium van mei 2010 stond tot mijn verrassing een oud artikel van mijn hand. Het gaat erover of het nut heeft van alles te meten om tot een topaquarium te komen. Hebben bijvoorbeeld alle toppers hun Redfield Ratio (RR) keurig onder controle? Er staat een lelijke fout in de formule om de ratio te berekenen, hieronder een verbetering. De conclusie blijft echter hetzelfde: je hebt weinig aan die Redfield theorie.

RR bij de WAP

We moeten teruggaan naar WAP-krant 133 (januari 2004) om voor de eerste keer iets over de RR te lezen. Het onderwerp werd populair en ik maakte een samenvatting van wat ik op de website van Buddendorf en Briene vond. (De verkeerde formule staat daar al in, daarover later meer details.) In november 2004 (WAP-krant 137) bespreekt Pim Wilhelm het onderwerp. Hij is nogal kritisch over de theorie: 1) omdat de optimale ratio voor verschillende algen niet bekend is: 2) omdat de verhouding van nitraat en fosfaat niet behoorlijk bepaald kan worden. Ik herinner me een oefensessie waarbij WAP-leden inderdaad grote moeite hadden om de kleurnuances en dus de concentraties behoorlijk te bepalen. In dezelfde krant heeft Hajo Compaan veel kritiek. Zijn punten zijn: 1) de vergelijking van leven in de open oceaan en zoetwater-aquaria gaat mank; 2) eveneens de meetproblemen. Pas in WAP-krant is Charles Buddendorf zelf aan het woord; hij gaf een voordracht tijdens de opendag in november 2004. Vreemd genoeg is het onderwerp daarna nooit meer serieus aan de orde geweest binnen de WAP. Hoogstens werd eens terug gekomen op de moeite om de chemicaliën te kopen (kaliumnitraat, springstof). Of over de moeilijke formules. De theorie leek niet door velen toegepast te worden. Het artikel van Tom van Loon in deze krant bewijst echter dat er in ieder geval nog één is die er in gelooft.

Landelijke keuring NBAT 2006

Het Aquarium van november 2006 was geheel gewijd aan de uitslagen van de landelijke keuringen van dat jaar. Voor de gezelschapsaquaria stonden er uitgebreide tabellen met metingen in, van pH, KH, CO₂-gehalte, nitraat- en fosfaatgehalten. Ik vond het interessant om na te gaan of in de beste aquaria een optimaal CO₂-gehalte heerste, en of daarin de Redfield Ratio precies goed was ingesteld. Geen van beide bleek het geval. Ik schreef een artikel voor Het Aquarium, dat echter niet werd geplaatst.

Word je van metingen veel wijzer?

Dit was de titel van mijn verhaal dat toen niet werd geplaatst, maar nu plotseling in het mei-nummer 2010 stond. Drie jaar na inleveren; ik wist van niets. De eerste conclusie is dat er geen enkele samenhang is tussen CO₂-gehalte en keuringsresultaat. De best scorende aquaria hebben niet meer CO₂. Daar zullen we het hier verder niet over hebben. De tweede conclusie betreft de Redfield Ratio. Ook daarin zit geen enkele lijn. Bij de top drie zit er één met een veel te lage RR (0!) en één met een veel te hoge RR (56). Toch prachtige aquaria!

De waarde RR=0 (geen nitraat) verandert niet als een verkeerde formule gebruikt wordt. De hoge waarde blijkt echter gecorrigeerd te moeten worden tot RR=124. Het maakt de conclusie eerder sterker: een derde plaats met een belachelijk hoge Redfield Ratio.

Oeps, een foutje!

Hoe kwam toch die verkeerde formule in de artikelen? Overgenomen van de website? Niet goed nagerekend? Ik weet het niet meer, maar met mijn chemische opleiding had het niet mogen gebeuren. Op 17 januari 2009 stuurde Huib Timmermans een e-mail aan Buddendorf en mij over de fout in de RR-formule. Hij schreef:

"Op de website van Charles Buddendorf staat een link naar uw gastbijdrage over de Redfield Ratio. Ik heb eind november intensief e-mail correspondentie gehad met Charles. Het bleek dat zijn calculatieprogramma waarin de RR wordt berekend uit nitraat en fosfaat een fout bevatte. Het bleek niet de moleculaire N:P verhouding weer te geven, maar de gewichtsverhouding. Hij heeft dat inmiddels aangepast. In uw artikel maakt u dezelfde fout ($RR=0,69 \times [\text{nitraat} / \text{fosfaat}]$). Dit zou moeten zijn $1,53 \times [\text{nitraat} / \text{fosfaat}]$. Ook uw RR tabel achterin is onjuist. Dit betekent dat uw correctieberekeningen en grafieken dus ook niet kloppen (de dikke lijn is niet de RR van 16). Ik weet niet hoeveel mensen gebruik maken van uw berekeningsmethode, maar het zou goed zijn als u die zou willen aanpassen."

Ik zocht het uit en mailde terug:

"Geachte heren, Ik was het spoor bijster. Excuses. De atomaire of molaire verhouding N / P is het uitgangspunt van Redfield. In een ion NO₃⁻ zit één atoom N, in een ion PO₄³⁻ zit één atoom P. Dus de molaire verhouding nitraation/fosfaation is gelijk aan de oorspronkelijke definitie van Redfield.

Nu moeten we nog naar gewichtsverhoudingen. Ik heb teruggerekend naar mg/L nitraat (NO₃⁻) en fosfaat (PO₄³⁻). Ik heb daarbij uitgerekend wat het gewichtpercentage N is in nitraat en identiek voor P in fosfaat. Maar dat heeft er NIETS mee te maken, zie ik nu in. Je moet alleen de molgewichten als correctiefactor invoeren.

Voor alle zekerheid even een voorbeeld uitrekenen zonder formules.

10 mg/L nitraat en 0,5 mg/L fosfaat. Wat geeft dat voor RR?

$10 \text{ mg/L NO}_3^- = 10/62 \text{ mol NO}_3^-$

$0,5 \text{ mg/L PO}_4^{3-} = 0,5/95 \text{ mol PO}_4^{3-}$

$RR = (10/62)/(0,5/95) = (10/0,5) * (95/62) = 20 * 1,53$

Dus echte, molaire RR = $1,53 * [\text{nitraat/fosfaat}]$, als je de concentratie in mg/L gebruikt. Precies zoals Huib Timmerman zegt. Dan zijn mijn tabellen en figuren inderdaad allemaal fout."

Ondertussen staat mijn artikel uit WAP-krant 133 nog steeds op de website van Charles Buddendorf (www.xs4all.nl/~buddendo/aquarium/) –mèt fout in de formule. Charles heeft in zijn eigen berekeningen wel de goede factor (1,53) in de formule. Mogelijk zijn mijn correcties nooit bij hem aangekomen. Op zijn site staat trouwens een calculator die een stuk gemakkelijker werkt dan met aparte tabellen of figuren.

Wie wil 'redfielden' raad ik aan het met deze calculator te doen!

Het is me een mooie boel met die verkeerde factor in de formule, want het maakt nogal verschil! Bij een bepaald nitraat- en fosfaatgehalte is de werkelijke RR ruim 2 maal hoger dan ik berekende. De correcte factor in de formule is immers 1,53 en niet 0,69. $1,53/0,69 = 2,22$. Het aquarium op de derde plaats had dus niet $RR=56$, maar 2,22 maal zo hoog: $RR=124$. Nog sterker afwijkend van de ideale waarde dan ik schreef in het artikel in Het Aquarium!

De verbeterde tabel en figuur

Direct nadat ik op de fout in de formule gewezen was, heb ik het Excel programma aangepast. Het staat op de WAP-laptop. Ik neem de correcte tabel en figuur hieronder op. De toevoeging in de figuur "Alleen RR corrigeren" slaat erop dat bij al te hoge nitraat- of fosfaatgehalten eerst water verversen moet worden. Dan geldt dus: "Eerst verversen, daarna RR corrigeren".

Aan de slag met Redfield?

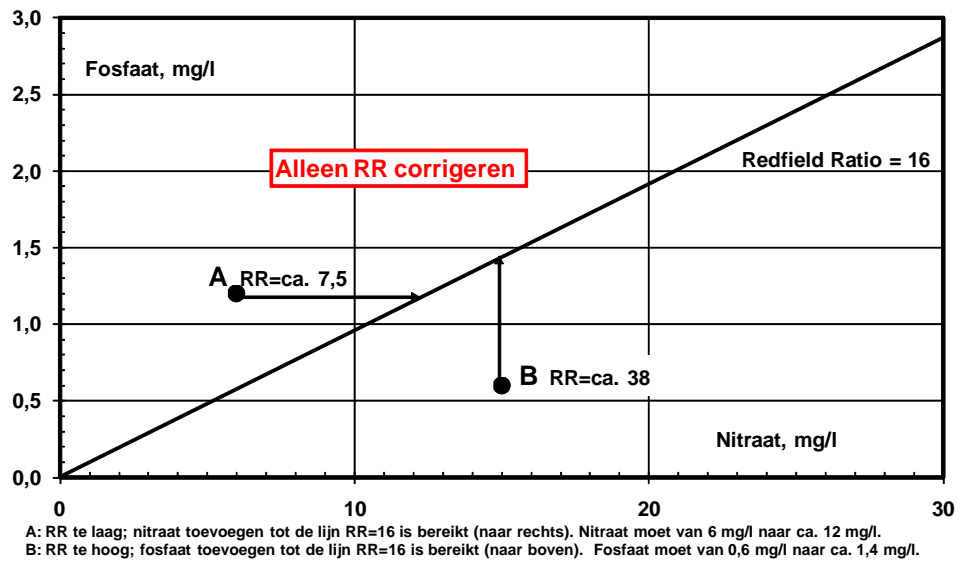
De Redfield theorie schrijft voor dat de RR op een waarde van 16 gehouden moet worden. De metingen en berekeningen aan topaquaria geven aan dat een waarde van nul of ruim honderd ook wel goed is. Mijn conclusie: dan heb je ook niets aan de theorie. Dan is het zinloos om de dure meet-setjes aan te schaffen, de moeilijke metingen uit te voeren en je door de lastige chemie en rekenpartijen heen te werken.

Mijn inschatting is dat je beter kunt streven naar een fosfaatgehalte nul. Zorg ook dat het nitraatgehalte niet te hoog wordt. Nu komen fosfaat en nitraat onvermijdelijk in het water, via visvoer, urine en uitwerpselen. Houd daarom niet teveel vissen in je aquarium. Zet er ook een paar groepen planten in die werkelijk snel groeien, die je eens per week moet uitdunnen. Weinig toevoer van meststof en veel afvoer, dat is het idee.

Blijft er één probleem over: hoe doseer je de toevoeging van kalium, het belangrijke derde hoofdelement (NPK)? In leidingwater zit het niet. Er zijn preparaten met sporenelementen waarin ook kalium zit, maar zonder fosfor en stikstofbemesting. Dat is een oplossing. Of je moet Redfield toepassen, waarbij immers kaliumnitraat en een kaliumfosfaat wordt gebruikt. Zijn die spullen tenminste nog ergens goed voor!

De Redfield Ratio berekend uit gemeten nitraat- en fosfaatwaarden												
Fosfaat mg/l	Nitraat, mg/l											
	0	1	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20	25	30
0,05	0	31	77	153	230	306	383	460	536	613	766	919
0,10	0	15	38	77	115	153	192	230	268	306	383	460
0,20	0	8	19	38	57	77	96	115	134	153	192	230
0,30	0	5	13	26	38	51	64	77	89	102	128	153
0,40	0	4	10	19	29	38	48	57	67	77	96	115
0,50	0	3	8	15	23	31	38	46	54	61	77	92
0,60	0	3	6	13	19	26	32	38	45	51	64	77
0,70	0	2	5	11	16	22	27	33	38	44	55	66
0,80	0	2	5	10	14	19	24	29	34	38	48	57
0,90	0	2	4	9	13	17	21	26	30	34	43	51
1,00	0	2	4	8	11	15	19	23	27	31	38	46
1,50	0	1	3	5	8	10	13	15	18	20	26	31
2,00	0	1	2	4	6	8	10	11	13	15	19	23
2,50	0	1	2	3	5	6	8	9	11	12	15	18
3,00	0	1	1	3	4	5	6	8	9	10	13	15
3,50	0	0	1	2	3	4	5	7	8	9	11	13
4,00	0	0	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11

De minste kans op algen bij waarden rond 16 (10-22): vetgedrukt.
 Bij lagere waarden kans op blauwe alg (cursief, linksonder in de tabel).
 Bij hogere waarden kans op groene alg (rechtsboven in de tabel).



Eindhoven, oktober 2010

Red. Tom

© Werkgroep Aquatische Planten 2010