

Umwelt

Die P-Bodenextraktionsmethoden mit Wasser und CO₂-Wasser

Hans Stünzi, Forschungsanstalt Agroscope Reckenholz-Tänikon ART, CH-8046 Zürich

Auskünfte: Hans Stünzi, E-Mail: hans.stuenzi@art.admin.ch, Fax +41 44 377 72 01, Tel. +41 44 377 73 31

Zusammenfassung

Um zwei schweizerische Referenz-Methoden zur Abschätzung der Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor (P) vergleichen zu können, wurden deren chemischen Prozesse detailliert untersucht: Extraktion von Böden im Verhältnis 1 g pro 2,5 ml CO₂-gesättigtes Wasser (CO₂-P) und im Verhältnis 1 zu 10 mit reinem Wasser (H₂O10-P), beide mit kolorimetrischer P-Bestimmung (Molybdänblau-Heissfärbung). Diese erfasst neben Orthophosphat weitere P-Formen, die bis 80 % des Resultats ausmachen können. Zusätzlich können die Extrakte signifikante Mengen an nicht erfasstem organischem P enthalten.

Die Extraktionen zeigen bezüglich P ein Sättigungsverhalten: Mit gleich viel Extraktionsmittel aber kleinerer Bodeneinwaage erhält man nicht kleinere sondern ungefähr gleich bleibende P-Konzentrationen im Extrakt. Auch P-Zugaben zu Bodenproben werden nur zu einem kleinen Teil im Extrakt wieder gefunden.

Verglichen mit Wasser extrahiert CO₂-gesättigtes Wasser zwischen der Hälfte und dem Fünffachen an P, wobei Calcium ein wichtiger Einflussfaktor ist: Die Zugabe von einem Prozent Kalk oder Ca²⁺ zu kalkfreien Bodenproben reduziert CO₂-P und H₂O10-P signifikant. Bei kalkfreien Proben kann CO₂-P für eine Düngerbemessung hinreichend genau aus H₂O10-P berechnet werden, wenn H₂O10-Ca mitberücksichtigt wird. Bei kalkhaltigen Böden gibt es keine brauchbare Korrelation zwischen CO₂-P und H₂O10-P. Diese beiden «schwachen» Extraktionsmethoden erfassen die P-Menge pro Liter Bodenlösung und nicht P-Gehalte in mg/kg oder kg/ha. Deshalb eignen sie sich nicht zur Abschätzung von P-Frachten und P-Bilanzen.

In der Schweiz werden drei Extraktionsmethoden für die Abschätzung der Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor (P) angewendet: Mit CO₂-gesättigtem Wasser im Verhältnis Boden zu Extraktionsmittel von 1 g zu 2,5 ml («CO₂»), mit reinem Wasser im Verhältnis 1 zu 10

(«H₂O10») und mit Ammoniumacetat-EDTA im Verhältnis 1 zu 10 («AAE10»; FAL-FAWRAC 2005). Die Resultate werden zur Düngungsbemessung verwendet: CO₂-P-Werte und neuerdings AAE10-P im Acker- und Feldbau (Walther *et al.* 2001), H₂O10-P und AAE10-P

im Obst-, Wein- und Gemüsebau. Um die Stärken, Grenzen und Unterschiede der Methoden besser zu verstehen, werden in dieser Arbeit die beiden «schwachen» Extraktionsmethoden H₂O10 und CO₂ detailliert untersucht. Ein Vergleich mit AAE10 und eine analoge Studie mit Kalium sind in Vorbereitung.

Schwerpunkt der Untersuchung sind die Prozesse, die während der routinemässigen Durchführung der Referenzmethoden ablaufen, inklusive der Reaktionen am Filterpapier und während der Filtration (Abb. 1).

Die P-Fractionen in Böden

Phosphor kommt im Boden und Bodenwasser in verschiedenen Formen vor: Orthophosphat (H₂PO₄^{-3+tr}), anorganische Polyphosphate (zum Beispiel P₂O₇⁴⁺), Inosit-Phosphate (insbesondere die Hexaphosphat Phytinsäure), Zuckerphosphate, Nukleinsäuren, etc. (Abb. 2). In fester Form finden wir Phosphat als schwerlösliche Verbindungen mit Eisen, Aluminium und Calcium, insbesondere Hydroxylapatit Ca₅(PO₄)₃(OH), sowie adsorbiert an Ton und Eisen- respektive Aluminium-Oxiden.

Da diese Vielzahl von P-Formen nicht einzeln erfasst werden kann, wird eine funktionale Unterteilung gemacht: Für die Belange der Pflanzenversorgung wird der sofort verfügbare, lösliche P als «Intensität» bezeichnet, jener P, der potenziell verfügbar ist, als labiler P



Abb. 1. Extraktion von Bodenproben: Filtration der geschüttelten Proben. (Foto: Gabriela Brändli, Agroscope Reckenholz-Tänikon ART)

oder «Quantität» (Frossard *et al.* 2003). Mit den beiden untersuchten Referenzmethoden soll die «Intensität» bestimmt werden, wozu die Messwerte über ein empirisches Schema interpretiert werden müssen.

Je nach Extraktionsmethode werden verschiedene Mengen und Formen von P extrahiert. Zum Beispiel kann Wasser als «schwaches» Extraktionsmittel im Gegensatz zu Säuren oder komplexierenden Mitteln wie EDTA in AAE10 keine Schwermetall-Phosphate auflösen. Die Analysenmethode bestimmt jedoch, welche P-Formen im Extrakt tatsächlich gemessen werden (Abb. 3): Mittels Ionenchromatographie wird nur Orthophosphat bestimmt. Bei der kolorimetrischen P-Bestimmung werden wegen des sauren Milieus auch Polyphosphate und ein Teil des organischen P zu PO_4 hydrolysiert und miterfasst, besonders wenn die Farbreaktion in der Hitze durchgeführt wird. Die in der Literatur häufig verwendete Bezeichnung «Pi» (anorganischer P) oder PO_4^{3-} für den kolorimetrisch erfassten Phosphor ist deshalb nicht korrekt. Optische und massenspektrometrische ICP-Methoden (zum Beispiel die Methode FM-AAE10-ICP in FAL-FAWRAC 2005) erfassen alle P-Formen in den Extrakten.

Material und Methoden

Die 42 untersuchten Bodenproben stammen aus Ringanalysen und internen Standardproben. Sie repräsentieren eine breite Palette von Eigenschaften: pH, Kalk-, Ton-, Schluff-, Humus-, Nitrat-, Sulfat- und P-total-Gehalt. CO_2 -P variierte von P-Testzahl 1 bis 59, $\text{H}_2\text{O}10$ -P von 1 bis 15 ppm (Kasten).

Die Standardanalysen wurden gemäss den Referenzmethoden der Forschungsanstalten Agro-scope FAL, FAW und RAC

(2005) durchgeführt. Die Extraktionszeit beträgt eine, die Filtrationszeit eine bis drei Stunden. P wurde mittels der Molybdänblau-Methode (Farbentwicklung in saurem Milieu bei 95°C) bestimmt, Orthophosphat mit Ionenchromatographie.

Als «Polyphosphate» wird die Differenz zwischen der kolorimetrisch bestimmten P-Konzentration und dem Orthophosphat bezeichnet. Sie umfassen anorganische und leicht hydrolysierbare organische Phosphate.

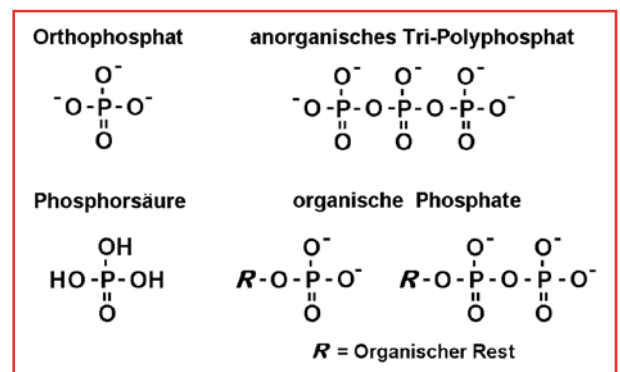
Für die approximative Bestimmung des totalen gelösten P wurden die Extrakte vor der Farbreaktion einer oxidierenden Behandlung unterworfen (10 ml Extrakt, 0,13 ml konzentrierte H_2SO_4 , ein Messlöffel Oxisol[®], 75 Minuten bei 95°C). Das hierdurch zusätzlich zur Referenz-Messmethode erfasste P wird als «P_{org}» bezeichnet.

Die Referenzmethoden $\text{H}_2\text{O}10$ -P und CO_2 -P unterscheiden sich sowohl im Extraktionsmittel (Wasser beziehungsweise CO_2 -gesättigtes Wasser) als auch im Verhältnis Boden zu Extraktionsmittel (1:2,5 bei CO_2 -P und 1:10 bei $\text{H}_2\text{O}10$). Um diese zwei Einflussfaktoren zu separieren, wurden je beide Extraktionsverhältnisse untersucht.

Orthophosphat und gelöster organischer P

Der Anteil von Orthophosphat PO_4 -P im kolorimetrisch erfassten P ist sehr variabel (Tab. 1) und diese Variation korreliert mit keiner erfassten Bodeneigenschaft.

Das Orthophosphat konkurriert mit der «Polyphosphat-Fraktion»: Ein PO_4 -Zusatz zu einer Probe ergab zwar mehr PO_4 im Extrakt aber keine Erhöhung des kolorimetrisch bestimmten P. Das heisst, dass ein Teil der «Polyphosphat-



Fraktion» in Anwesenheit von zusätzlichem PO_4 nicht freigesetzt wird.

Abb. 2. Formeln von wichtigen P-Formen.

Verglichen mit dem kolorimetrisch bestimmten P variiert der damit nicht erfasste gelöste organische Phosphor P_{org} von fast Null bis zu einem Mehrfachen (Tab. 1). Der grösste P_{org}-Gehalt entspricht P-Testzahl 66. P_{org} im Extrakt nimmt tendenziell mit dem Humusgehalt zu.

Die variierenden Anteile an erfassten P-Formen (Tab. 1) zeigen, dass die Messmethodik ein integraler Bestandteil einer Referenzmethode ist: Mit Kaltfärbung (wenig Hydrolyse) würden die Resultate der hier untersuchten Proben um bis zu 80 % zu tief ausfallen, mit den oxidierenden ICP-Methoden bis zu einem Faktor 14 zu hoch!

Wirkung der Einwaage

Die Tabelle 2 zeigt die P-Konzentrationen in mg/l im 1:10-Extrakt verglichen mit jenen im 1:2,5-Extrakt (>100 % = Zunahme bei kleinerer Einwaage).

Extrahiert man von einer Probe 7,5 g (1:10) oder 30 g (1:2,5) Boden in je 75 ml Extraktionslösung, ergibt die kolorimetrische P-Bestimmung ungefähr dieselbe P-Konzentration im Extrakt (mg/l) und nicht wie erwartet nur 25 % für 7,5 g. Bei vielen Proben erhöht sich die P-Konzentration im Extrakt sogar deutlich beim Verkleinern der Einwaage, bei einigen Proben auch noch bei der weiteren Reduktion

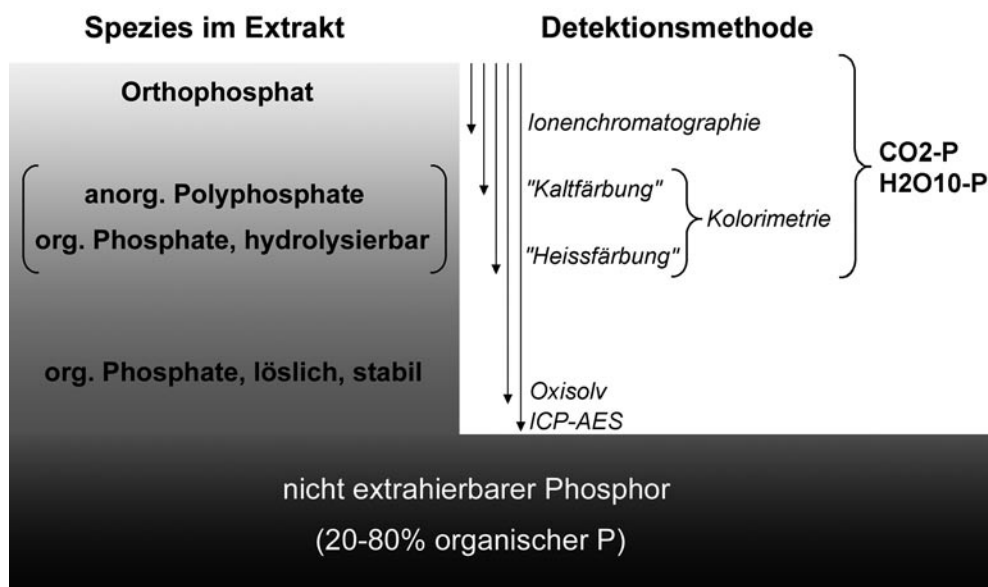


Abb. 3. Die Boden-P-Formen, die mit H₂O und CO₂-Extraktionen erfasst werden. Der Gesamt-P-Gehalt beträgt etwa 1 g/kg Boden, davon wird ungefähr ein Prozent extrahiert.

Die Masseinheiten der Referenzmethoden:

CO₂-P als P-Testzahl

P-Testzahl 1 = 0,062 mg P pro Liter Extrakt

H₂O10-P als ppm = mg P pro kg getrockneter Boden

1 ppm = 0,1 mg P pro Liter Extrakt

der Einwaage auf 3,75 g (1:20). Dieses Verhalten ist noch ausgeprägter, wenn nur die PO₄-Fraktion betrachtet wird. Im Gegensatz dazu nimmt die P_{org}-Konzentration beinahe proportional zur Einwaage ab und die Konzentrationsänderungen der Polyphos-

phat-Fraktion liegen zwischen jenen von PO₄ und P_{org}.

Dass die P-Konzentration im Extrakt kaum vom Extraktionsverhältnis abhängt, kann im Wesentlichen auf die Ca-PO₄-Gleichgewichte zurückgeführt

Tab. 1. Anteile an Orthophosphat und organischem Phosphor in den Extrakten verglichen mit dem kolorimetrisch bestimmten P (=100 %)

Spezies	Extraktionsmittel Boden: Lösung	grösster Wert	90 % Quantil	Median	10 % Quantil	kleinster Wert
PO ₄ ³⁻ -P	CO ₂ #, 1:2,5	98 %	95 %	76 %	55 %	18 %
	CO ₂ , 1:10	99 %	95 %	83 %	64 %	24 %
	H ₂ O, 1:2,5	90 %	86 %	61 %	40 %	16 %
	H ₂ O, 1:10	93 %	89 %	69 %	46 %	27 %
P _{org} &	CO ₂ , 1:2,5	473 %	237 %	89 %	19 %	9 %
	CO ₂ , 1:10	181 %	111 %	33 %	6 %	4 %
	H ₂ O, 1:2,5	1359 %	398 %	119 %	40 %	31 %
	H ₂ O, 1:10	613 %	182 %	55 %	21 %	14 %

* Die Gehalte an PO₄ und P_{org} liegen in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich wie die kolorimetrisch bestimmten P-Gehalte; N = 39.

«CO₂» bedeutet CO₂-gesättigtes Wasser.

& P_{org}: extrahiert, aber mit der üblichen P-Bestimmung nicht erfasst.

werden: Bei Verkleinerung der Einwaage wurde eine entsprechende Abnahme der Konzentration des gelösten Ca²⁺ beobachtet. Da hierbei der pH-Wert gleich bleibt und Ca²⁺ verglichen mit PO₄ im Überschuss vorhanden ist, kann sich mehr festes Calciumphosphat lösen.

Mit CO₂ hat es eine grössere Anzahl Proben, deren P-Konzentration sich bei Verkleinerung der Einwaage erhöht. Hier ist der Ca-Überschuss grösser, da CO₂-Wasser auch in kalkfreien Proben durchschnittlich sechsmal mehr Ca löst als reines Wasser.

Die Abhängigkeit der PO₄-Konzentration vom Extraktionsverhältnis ist probenspezifisch: Die relativen PO₄-Konzentrationen (1:10 verglichen mit 1:2,5, Tab. 2) mit und ohne CO₂ sind korreliert (R²=0,7). Dies gilt nicht für das P-Formengemisch des kolorimetrisch bestimmten P.

Reaktionen im Filter

Der gemäss Referenzmethode zu verwendende Filter Schleicher & Schuell Nr. 790 ½ (Ø 185 mm) ist ein Kationentauscher in der H⁺-Form mit einer Austauschkapazität von ungefähr 7,5 µMol. Damit werden H₂O-Extrakte von kalkfreien Böden beim Durchgang durch den Filter um bis zu zwei pH-Einheiten angesäuert. Mit CO₂ sind die Extrakte von kalkfreien Proben zwar sauer, doch bewirkt das Ausgasen des CO₂ während der Filtration, dass die filtrierte CO₂-Extrakte einen höheren pH-Wert aufweisen als die H₂O-Extrakte. Die Ansäuerung der H₂O-Extrakte findet zu Beginn der Filtration statt, das Ausgasen von CO₂ ist ein langsamer Prozess während der Filtration. Deshalb sind bei beiden Extraktionsmitteln die P-Konzentrationen im Filtrat anfänglich deutlich erhöht. Die Filtrationszeit beeinflusst also das Resultat. Das Entweichen von restlichem CO₂ dürfte dafür verant-

wortlich sein, dass die CO₂-Extrakte in 24 Stunden bis zu 66 % des gelösten P «verlieren», weil Ca-Phosphate ausfallen.

Werden die 1:2,5-Extrakte zentrifugiert und anschliessend membranfiltriert (0,45 µm), erhält man

■ mit CO₂ etwa 10 % höhere Werte als bei Papier-Filtration, da weniger CO₂ entweicht und die Löslichkeit der Phosphate weniger beeinträchtigt wird.

■ mit H₂O ungefähr 16 % tiefere Werte als mit Filtration, da die Ansäuerung durch den Ionenaustausch am Papierfilter unterbleibt.

Membranfiltration nach der Papierfiltration senkt in den häufig etwas trüben H₂O10-Extrakten die P-Konzentration um durchschnittlich 15 %, hat aber bei 1:2,5-Extraktionen keinen Einfluss. Möglicherweise ist das partielle Verstopfen der Filterporen bei den 1:2,5-Extraktionen wirksamer als bei den schneller durchlaufenden 1:10-Extrakten.

Wirkung des CO₂

Der Einfluss des CO₂ zeigt sich beim Vergleich der mit und ohne CO₂ extrahierten P-Konzentrationen bei gleichem Extraktionsverhältnis. In Tabelle 3 bedeuten Werte über 100 %, dass mit CO₂-Wasser mehr P als mit reinem Wasser extrahiert wird.

Die Resultate in der Tabelle 3 zeigen, dass das kolorimetrisch bestimmte P durch CO₂ sowohl bis auf die Hälfte reduziert als auch auf das Fünffache erhöht werden kann. Die Wirkung von CO₂ verändert sich gleichförmig mit der eingesetzten CO₂-Menge, hier 6 mMol pro 75 ml (Stünzi 2004).

Bei kalkhaltigen Böden werden die PO₄-Konzentrationen durch CO₂ deutlich erhöht (Median bei 1:2,5 = 226 %), jedoch nicht bei

Tab. 2. Relative P-Konzentration im 1:10-Extrakt im Vergleich zum 1:2,5-Extrakt (=100 %)

Spezies	Extraktionsmittel	grösster Wert	90 % Quantil	Median	10 % Quantil	kleinster Wert
P-ref [§]	CO ₂ [#]	150 %	119 %	96 %	72 %	66 %
	H ₂ O	139 %	101 %	85 %	71 %	59 %
PO ₄ -P	CO ₂	168 %	122 %	104 %	74 %	65 %
	H ₂ O	142 %	118 %	101 %	65 %	60 %
P _{org}	CO ₂	71 %	45 %	37 %	30 %	23 %
	H ₂ O	68 %	53 %	42 %	35 %	23 %

[§] P-ref = kolorimetrisch bestimmte P-Konzentration, N = 40; [#] «CO₂»: CO₂-gesättigtes Wasser

Tab. 3. Die P-Konzentrationen im CO₂-Extrakt[#] verglichen mit denjenigen in H₂O (=100 %)

Spezies	Boden:Lösung	grösster Wert	90 % Quantil	Median	10 % Quantil	kleinster Wert
P-ref [§]	1:2,5	512 %	240 %	101 %	58 %	50 %
	1:10	539 %	285 %	124 %	77 %	54 %
PO ₄ -P	1:2,5	711 %	354 %	122 %	70 %	61 %
	1:10	747 %	364 %	140 %	76 %	60 %
P _{org}	1:2,5	104 %	95 %	77 %	57 %	43 %
	1:10	108 %	96 %	61 %	47 %	29 %
«Poly-P»	1:2,5	108 %	96 %	62 %	47 %	33 %
	1:10	115 %	94 %	69 %	50 %	43 %

[§] P-ref = kolorimetrisch bestimmte P-Konzentration, N = 41; [#] «CO₂»: CO₂-gesättigtes Wasser

den kalkfreien (Median 94 %). Dieses mit grosser Streuung behaftete Verhalten resultiert aus mehreren konkurrenzierenden Effekten: CO₂ setzt zwar mehr Ca²⁺ frei, was die Löslichkeit erniedrigt, aber durch die ansäuernde Wirkung kompensiert wird. Bei kalkfreien Böden wird die saure Wirkung von CO₂ während der Filtration wieder durch Ausgasen vermindert, während das Filterpapier bei Extraktionen ohne CO₂ die Löslichkeit durch Ansäuerung erhöht.

Mit CO₂-gesättigtem Wasser werden kleinere Mengen der anderen P-Fractionen extrahiert als mit Wasser (Tab. 3). Möglicherweise verstärkt sich die Adsorption an Metalloxiden durch deren höhere Oberflächen-Ladung in saurer Lösung. Eine weitere Wirkung des CO₂ ist die Koagulation der Tonteilchen, wodurch die CO₂-Extrakte etwa doppelt

so schnell durch den Filter laufen als die H₂O-Extrakte.

Korrelation von CO₂-P und H₂O10-P

Der Vergleich der P-Konzentrationen von Extraktionen mit CO₂ und H₂O je im gleichen Verhältnis gab keine zusätzlichen Erkenntnisse gegenüber dem Vergleich der Referenzmethoden CO₂-P (1:2,5) und H₂O10-P (1:10), wofür die Resultate von 86 Proben zur Verfügung standen. Die durchschnittlichen P-Konzentrationen sind mit CO₂ doppelt so gross wie mit H₂O10, aber trotz einem guten Bestimmtheitsmass R² von 0,8 ist die Streuung der Korrelation im Düngerelevanten Bereich sehr gross.

Wenn nur kalkfreie Proben berücksichtigt werden, ist CO₂-P verglichen mit H₂O10-P umso höher, je mehr H₂O10-Ca im

Tab. 4. Wiederfindung im Extrakt von einem P-Zusatz, der vor der Extraktion zugegeben wurde

Extraktionsmittel	Spezies	Boden: Lösung	grösster Wert	90 % Quantil	Median	10 % Quantil	kleinster Wert
CO ₂ [#]	P-ref ^{&}	1:2,5	35 %	27 %	6 %	2 %	1 %
	PO ₄ -P	1:2,5	39 %	34 %	8 %	2 %	1 %
	P _{org}	1:2,5	3 %	2 %	0 %	-2 %	-3 %
	P-ref	1:10	69 %	59 %	30 %	14 %	5 %
	PO ₄ -P	1:10	78 %	75 %	37 %	15 %	9 %
	P _{org}	1:10	11 %	3 %	2 %	1 %	0 %
H ₂ O	P-ref	1:2,5	27 %	15 %	4 %	1 %	0 %
	PO ₄ -P	1:2,5	35 %	23 %	5 %	1 %	-1 %
	P _{org}	1:2,5	32 %	3 %	1 %	-1 %	-4 %
	P-ref	1:10	58 %	53 %	26 %	9 %	3 %
	PO ₄ -P	1:10	64 %	59 %	29 %	11 %	3 %
	P _{org}	1:10	16 %	6 %	3 %	2 %	1 %

[&] P-ref = kolorimetrisch bestimmte P-Konzentration, N=26; [#] «CO₂» bedeutet CO₂-gesättigtes Wasser

Extrakt vorliegt (Abb. 4). Bei diesen Proben sind die Korrekturfaktoren für die Düngerbemessung (Walther *et al.* 2001) mit dem aus H₂O10-P berechneten CO₂-P ähnlich wie die aus den wahren CO₂-P-Werten ermittelten: Von 41 Proben liegen 36 Korrekturfaktoren innerhalb von ± 0,1 und die höchste Abweichung bei nur einer Probe beträgt 0,3.

Bei den kalkhaltigen Proben löst CO₂ immer mehr Kalk und P als H₂O10, weshalb H₂O10-Ca eine untergeordnete Rolle spielt. Die analoge Korrelation weist zwar ein gutes Bestimmtheitsmass von

0,94 auf, aber der Standardfehler im berechneten CO₂-P entspricht P-Testzahl 8, was keine Düngerbemessung zulässt. Der Einbezug von Ca²⁺ im CO₂-Extrakt statt H₂O10-Ca ergibt keine Verbesserung.

Wiederfindung von P-Zusätzen

Um die Extraktions-Gleichgewichte besser zu charakterisieren, wurde zu 30 g Boden bei 1:2,5-Extraktionen und 7,5 g bei 1:10 unmittelbar vor der Extraktion ein Gemisch von P-Formen zugefügt: 84 µg PO₄-P, 14 µg hydrolysierbares P und 177 µg P_{org} (Phytinsäure). Die kolorimetrisch bestimmbare P-Zugabe (98 µg P pro 30 g) entspricht einer P-Testzahl von 21 was je nach Tongehalt der Versorgungsklasse C (genügend) bis E (angereichert) zugeordnet würde (Walther *et al.* 2001).

Bei den 1:2,5-Extraktionen wird nur ein kleiner Teil des zugegebenen PO₄ wieder gefunden, noch weniger vom kolorimetrisch bestimmbaren P und nichts vom P_{org} (Tab. 4). Bei den Extraktionen im Verhältnis 1:10 ist die zugegebene Menge pro Gramm Boden viermal höher, entsprechend grösser ist auch die Wiederfindung. Bei den kalkfreien

Proben war die durchschnittliche Wiederfindung von PO₄ und kolorimetrisch bestimmtem P rund doppelt so gross wie bei den kalkhaltigen. Die bescheidene Wiederfindungsrate bestätigt, dass die P-Konzentrationen im Extrakt weitgehend von Sättigungsphänomenen bestimmt sind, die durch die chemische Zusammensetzung des Bodens definiert werden.

Die Wiederfindungsrate korreliert mit keinem der untersuchten Probenparameter ausser dem P-Gehalt der Probe ohne Zusatz: Je höher der P-Gehalt einer Probe, desto grösser ist die Wiederfindung des entsprechenden P-Zusatzes, am deutlichsten bei PO₄ im CO₂-Extrakt (R²=0,85). Das heisst, wenn ein Boden in einer Extraktion ohne Zusatz wenig P an die Lösung abgibt, wird auch ein P-Zusatz durch den Boden fixiert und bei der Messung nicht erfasst.

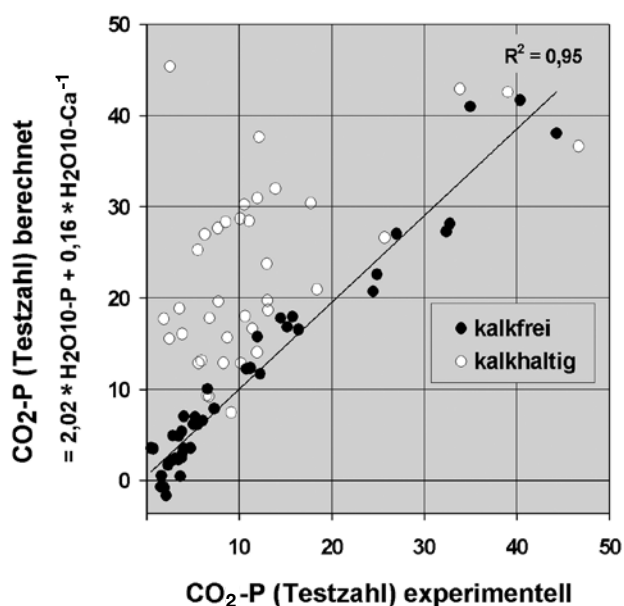
Verlängerung der Extraktionszeit

Die Verlängerung der Extraktionszeit von einer auf zwei Stunden hatte bei H₂O10-P zwar kaum Einfluss auf das kolorimetrisch erfasste P, bewirkte aber bei CO₂-P (1:2,5) eine leichte Verkleinerung der P-Konzentrationen um 0 bis 14 %. Diese Reduktion ist mit der Wiederfindung von zugegebenem Phosphat korreliert: Je kleiner die P-Konzentration durch die längere Extraktionszeit wird, desto weniger wird das zugegebene Phosphat wieder gefunden (R² = 0,6). Offensichtlich findet im sauren CO₂-Milieu eine langsame Fixierung von Orthophosphat statt.

Wirkung von Kalk

Gibt man vor der Extraktion 1 % Kalk oder eine entsprechende Menge CaCl₂ zu kalkfreien Proben, so verringert sich die kolorimetrisch bestimmte P-Konzentration im Extrakt um 40 bis

Abb. 4. CO₂-P berechnet aus der Korrelation mit H₂O10-P für kalkfreie Proben verglichen mit dem experimentellen CO₂-P. Bei kalkhaltigen Proben ist diese Korrelation nicht anwendbar.



75 %, PO₄ nimmt noch stärker ab. Höhere Kalkzugaben haben keine zusätzliche Wirkung.

Neue Erkenntnisse

Die chemische Untersuchung der seit Jahrzehnten für die Düngerbemessung angewandten Labormethoden ergibt folgende neuen Erkenntnisse:

■ Alle hier beschriebenen Experimente zeigen, dass die Extraktionen mit Wasser und CO₂-gesättigtem Wasser die Gleichgewichtskonzentrationen von P in der wässrigen Phase wiedergeben. Diese sind weitgehend unabhängig vom Überschuss an Wasser, da das Sättigungsverhalten dominierend ist. Die Resultate widerspiegeln somit die Verhältnisse im Bodenwasser (mg/l) und erlauben keine Aussage über die P-Gehalte der Böden in mg/kg.

■ Die beobachteten Variationen und Tendenzen zeigen keine Korrelation mit den erfassten Bodeneigenschaften wie pH, Kalk- und Humusgehalt oder Körnung. Der Überschuss an Ca²⁺ verglichen mit P ist jedoch ein wichtiger Schlüssel zum Verständnis dieser Extraktionsvorgänge.

■ Bei kalkfreien Böden können die Werte H₂O₁₀-P und CO₂-P gut korreliert werden, nicht aber bei kalkhaltigen.

■ Für Umweltschutz-Problestellungen, wie die potenzielle P-Belastung von Oberflächen-gewässern, sind diese Referenzmethoden nicht geeignet, da die Extrakte einen grossen Anteil an löslichem P_{org} enthalten können, welcher mit der kolorimetrischen Bestimmung nicht erfasst wird. Ausserdem entspricht das Sättigungsverhalten

nicht demjenigen von Abfluss- oder Oberflächenwässern.

Literatur

■ Agroscope FAL, FAW & RAC, 2005. Schweizerische Referenzmethoden der Eidg. landw. Forschungsanstalten, Band 1.

■ Frossard E., Julien P., Neyroud J.-A. & Sinaj S., 2003. Phosphor in Böden, Düngern, Kulturen und Umwelt – Situation in der Schweiz, Schriftenreihe Umwelt Nr. 386, Bern, S 43-46.

■ Walther U., Ryser J.-P. & Flisch R., 2001. Grundlagen für die Düngung im Acker- und Futterbau, *Agrarforschung* 8 (6), 1-80.

■ Stünzi H., 2004. Quantifizierung der CO₂-Zugabe in die Extraktionslösung bei der Methode CO₂-Ex, NewsLetter 1 der Arbeitsgruppe Boden-, Dünger- und Schadstoffanalytik (AG2), Agroscope FAL-Reckenholz, S. 5-8.

RÉSUMÉ

Les méthodes d'extraction du phosphore avec de l'eau et de l'eau saturée en CO₂

Deux méthodes suisses pour estimer la disponibilité de Phosphore (P) dans les sols sont étudiées en détail afin de les comparer: extraction dans le rapport de 1 g de sol par 2,5 ml d'eau saturée en CO₂ (CO₂-P) et dans le rapport 1:10 avec de l'eau pure (H₂O₁₀-P). Le P déterminé par colorimétrie (bleu de molybdène, réaction à chaud) comprend l'orthophosphate et jusqu'à 80 % d'autres formes de P. Des quantités significatives de P organique extraites ne sont pas détectées avec cette méthode.

Les extraits sont saturés en P: si on réduit la quantité de sol sans changer le volume d'extractif on obtient une concentration similaire, parfois même supérieure, de P dans l'extrait. De plus, des ajouts dosés de P ne sont retrouvés dans l'extrait que pour une faible part.

En comparaison avec l'eau pure, une eau saturée de CO₂ extrait entre la moitié et le quintuple de P. Un facteur décisif est la teneur en calcium: l'adjonction de 1% de CaCO₃ ou de Ca²⁺ à ces sols avant l'extraction réduit significativement le P extrait. Pour des sols non calcaires, H₂O₁₀-P et CO₂-P sont bien corrélés si on prend en considération H₂O₁₀-Ca. Pour des sols calcaires, il n'y a aucune corrélation valable entre CO₂-P et H₂O₁₀-P.

Ces deux méthodes d'extraction «faibles» saisissent «l'intensité», c'est-à-dire les concentrations de P en mg/L, et non les teneurs en P en mg/kg ou kg/ha. Par conséquent elles ne doivent pas être utilisées pour estimer des flux ou bilans de P.

SUMMARY

The methods of soil extraction with water and CO₂ saturated water

The chemical processes of two Swiss soil tests for phosphorus availability were examined to allow a comparison: Extraction in the ratio of 1 g of soil to 2.5 ml of CO₂-saturated water (CO₂-P) and in the ratio 1:10 with pure water (H₂O₁₀-P), both followed by colorimetric P determination. Apart from orthophosphate up to 80 % of the result are due to other P species. Significant amounts of extracted organic P are not detected by this method.

The extracts are saturated with respect to P: Using less soil with a constant volume of extractant, the P concentrations in the extract remain similar and may even increase. Likewise, only a small fraction of P added to the soil prior to the extraction is recovered in the extract.

CO₂-saturated water extracts between half and the fivefold of P compared with pure water. Calcium plays an important role: The addition of 1 % lime or Ca²⁺ to lime-free soils reduces the extracted P significantly. For lime-free samples CO₂-P can be estimated from H₂O₁₀-P if H₂O₁₀-Ca is included in the calculation. With lime containing soils there are no useful correlations between CO₂-P and H₂O₁₀-P.

These «weak» extraction methods measure the «intensity», i.e. the P concentration in mg/L, and not soil P contents in mg/kg or kg/ha and can therefore not be used for an estimation of P fluxes or P balances.

Key words: Soil Phosphorus availability, extraction, CO₂-saturated water, orthophosphate, calcium