

Umwelt

Zur Phosphor-Bodenextraktion mit Ammoniumacetat-EDTA (AAE10)

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

Die Verwendung von Phosphor-Werten aus Bodenuntersuchungen für die Düngungsbeurteilung und das Umweltmonitoring bedingt die Kenntnis der chemischen Prozesse bei den Extraktionen. Diese wurden für die Ammoniumacetat-EDTA-Extraktion (AAE10-P) untersucht und mit jenen der Extraktionen mit CO_2 -gesättigtem Wasser (CO_2 -P) und mit reinem Wasser (H_2O 10-P) verglichen.

Die P-Konzentrationen im AAE10-Extrakt sind meist grösser als jene im CO_2 -Extrakt, wobei das Verhältnis für 95 % der Proben zwischen eins und elf variiert. Das Weglassen der Ethylendiamintetraessigsäure EDTA verkleinert den extrahierten Phosphor auf etwa einen Drittel. Bei kalkhaltigen Böden zeigen Sättigungsphänomene, dass AAE10-P, ähnlich wie CO_2 -P und H_2O 10-P, eine P-Konzentration in mg/l erfasst («Intensität») anstelle eines P-Gehalts in mg/kg oder kg/ha.

Bei kalkfreien, calciumarmen Böden werden zusätzlich mineralische Phosphate aufgelöst. Deren Anteil variiert verglichen mit dem leicht löslichen P je nach Herkunft des Bodens. Die oft postulierte Erfassung der P-Reserve des Bodens durch AAE10-P betrifft nur diesen Anteil in kalkfreien Böden. Eine Zugabe von Kalk oder Ca^{2+} -Ionen reduziert die Extrahierbarkeit von AAE10-P, jedoch mit anderem Verlauf als bei CO_2 -P oder H_2O 10-P.

Die AAE10-P-Werte sind je nach Standort ähnlich bis viel grösser als die CO_2 -P-Werte. Dieses verschiedenartige Verhalten macht für jede Extraktionsmethode ein prinzipiell unterschiedliches Interpretationsschema zur Düngungsbeurteilung notwendig.

Von den drei schweizerischen Extraktionsmethoden für die Abschätzung der P-Versorgung der Böden wurden diejenigen mit CO_2 -gesättigtem Wasser im Verhältnis 1:2,5 (« CO_2 ») und mit Wasser im Verhältnis 1:10 (« H_2O 10») bereits beschrieben (Stünzi 2006). Die Extraktion mit Ammoniumacetat-EDTA 1:10

(«AAE10-P», Agroscope 2006) wird im Obst-, Wein- und Gemüsebau seit 1993 zur Bemessung der Düngung verwendet (Bertschinger *et al.* 2000).

Der AAE10-P-Extraktion wird traditionell zugeschrieben, sie gebe auch Informationen zur P-Reserve im Boden, weshalb sie 1996 im Rahmen der Direktzahlungsverordnung als offizielle Methode für den ökologischen Leistungsnachweis ÖLN festgelegt wurde, seit 1. Januar 2004 als alleinige Methode (Beschluss BLW). Da die Düngungsbeurteilung im Acker- und Futterbau auf der Basis von AAE10-P-Resultaten mit Grenzen und Unsicherheiten behaftet ist (Walther *et al.* 2001), erging an die Forschungsanstalten der Auftrag, ein zuverlässigeres Interpretationsschema zu entwickeln.

Hierzu ist es grundlegend, die chemischen Prozesse und Gleichgewichte der Extraktionen zu kennen. Einerseits werden je nach Extraktionsmittel verschiedene Mengen und Formen von P extrahiert. Andererseits bestimmt die Analysenmethode, welche P-Formen im Extrakt tatsächlich gemessen werden (Stünzi 2006). Deshalb werden in der vorliegenden Arbeit wichtige chemische Aspekte der Referenzmethode AAE10-P untersucht und mit jenen von CO_2 -P sowie H_2O 10-P verglichen.

Bodenproben und Analysen

Die untersuchten Bodenproben stammen aus Ringanalysen und internen Standardproben. Sie repräsentieren eine breite Palette von Eigenschaften.

Die detaillierten Arbeitsvorschriften für Extraktion und Messung sind in den schweizerischen Referenzmethoden festgelegt (Agroscope 2006). Bei den Extraktionen wird eine Stunde lang geschüttelt, anschliessend durch Papierfilter filtriert und das P im Extrakt kolorimetrisch mittels der Molybdänblau-Methode bestimmt.

Der totale gelöste P wurde sowohl mit der Oxisolv-Methode (Stünzi 2006) als auch mit ICP-AES erfasst (Abb.1). Die Differenz zwischen dem mit der Referenz-Messmethode erfassten P und dem total gelösten P wird als gelöster organischer Phosphor (P_{org}) bezeichnet. Die Bestimmung von Orthophosphat mittels Ionenchromatographie

Abb. 1. Das ICP-AES Messgerät. (Foto: Hans Jörg Bachmann, Forschungsanstalt Agroscope Reckenholz-Tänikon ART)



konnte nur an wenigen Proben durchgeführt werden, da das Extraktionsmittel die Trennsäulen beschädigte.

Orthophosphat, gelöster P_{org} und Polyphosphate

In den AAE10-Extrakten wurden 0,1 bis 10 mg/l an gelöstem P_{org} gefunden, welcher bei der kolorimetrischen P-Bestimmung nicht erfasst wird. Bei 90 % der Proben war die P_{org}-Konzentration kleiner als 1 mg/l, ähnlich wie bei CO₂-P und H₂O10-P (1,3 respektive 0,7 mg/l; Stünzi 2006). Der Anteil an P_{org} verglichen mit dem erfassten AAE10-P lag bei 90 % der Proben unter 56 %, was dank dem höheren Niveau kleiner ist als bei CO₂-P (237 %) und H₂O10-P (182 %; Stünzi 2006).

Bei der kolorimetrischen Bestimmung von AAE10-P ergeben Kalt- und Heissfärbung ähnliche Resultate. Das bedeutet, dass der relative Anteil an Polyphosphaten (Stünzi 2006) im Gegensatz zu CO₂-P und H₂O10-P klein ist. Somit betrifft das erhöhte Extraktionsvermögen von AAE10 vor allem das Orthophosphat PO₄³⁻, während die Polyphosphate und P_{org} schon mit den schwachen Extraktionsmitteln weitgehend erfasst werden.

Verhältnisse im Extrakt von kalkfreien Böden

Die AAE10-Extraktionslösung mit pH 4,65 enthält je 0,5 mol/l Essigsäure (HOAc), Acetat (OAc⁻) und Ammonium (NH₄⁺) sowie 0,02 mol/l Ethylendiamintetraessigsäure EDTA (Abb. 3). In diesem relativ sauren Milieu können neben dem leicht gebundenen P auch schlecht lösliche Phosphate aufgelöst werden (Kasten, Reaktion 2). Dieselbe Wirkung hat die Säure (H⁺) auf Phosphat, das an Ton oder Eisenoxiden adsorbiert ist. Zusätzlich kann das Acetat-Ion durch Ionenaustausch Phosphat freisetzen (Reaktion 3).

Reaktionen zwischen Phosphat, Metallionen und den Komponenten des AAE10-Extraktionsmittels (vereinfacht).

- 1 $MPO_4 \rightleftharpoons M^{3+} + PO_4^{3-}$
- 2 $MPO_4 + 2 H^+ \rightleftharpoons M^{3+} + H_2PO_4^-$
- 3 $X-PO_4 + OAc^- + 2 H^+ \rightleftharpoons X-OAc + H_2PO_4^-$
- 4 $MPO_4 + H_2EDTA^{2-} \rightleftharpoons MEDTA^- + H_2PO_4^-$
 $Ca_3(PO_4)_2 + 3 H_2EDTA^{2-} \rightleftharpoons 3 CaEDTA^{2-} + 2 H_2PO_4^- + 2 H^+$

M³⁺ = Fe³⁺, Al³⁺, ... Die Gleichungen gelten analog für Ca²⁺
 X = Metallkomplex, Tonteilchen oder Eisenoxid
 OAc⁻ = Acetat (HOAc = Essigsäure)

Ohne EDTA gleicht die Ammoniumacetat-Extraktion derjenigen mit CO₂-gesättigtem Wasser, deren pH-Wert während der Extraktion ähnlich tief ist und die auch ein Anion – HCO₃⁻ enthält. Allerdings entweicht bei der CO₂-Extraktion von kalkfreien Böden das CO₂ während der Filtration, wodurch der pH-Wert des Extrakts erhöht und die Löslichkeit des Phosphats wieder herabgesetzt wird. Zudem ist die Konzentration von HCO₃⁻ viel kleiner als jene des Acetats in AAE10. Deshalb wird mit Ammoniumacetat auch ohne EDTA durchschnittlich 2,7-mal mehr Phosphor extrahiert als mit CO₂-gesättigtem Wasser (Abb. 2).

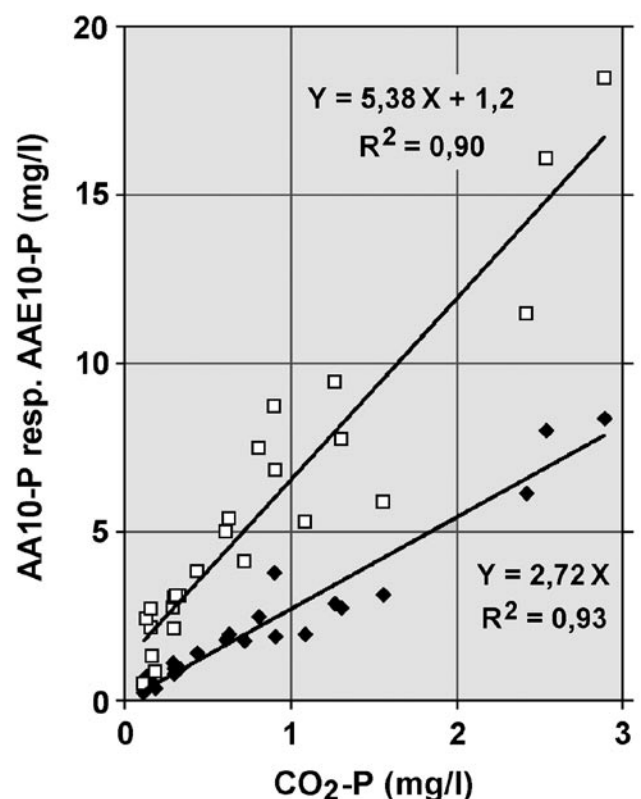
Die EDTA (Abb. 3) kann Metallionen mit ihren vier «Armen» und sechs Bindungsstellen umfassen und bildet einen löslichen, so genannten Metallkomplex. Durch diese Komplexierung vermag die EDTA, Metalloxyde, -carbonate sowie -phosphate aufzulösen und die Metallionen in Lösung zu halten (Reaktion 4). Insbesondere wird Ca²⁺, das auch in kalkfreien Böden immer im Überschuss gegenüber Phosphat vorliegt, durch die EDTA komplexiert, womit das Ausfällen von Calciumphosphat unterbunden wird. Deshalb wird die P-Konzentration im Ammoniumacetat-Extrakt durch den Zusatz von EDTA erhöht (Abb. 2). Ist genügend freie EDTA vorhanden, können auch andere Metallphos-

phate, zum Beispiel Eisenphosphat, aufgelöst werden.

Korrelationen bei kalkfreien Böden

Die Abbildung 2 zeigt den Vergleich von AAE10-P mit CO₂-P für einige kalkfreie Böden mit weniger als 4000 mg/kg AAE10-Ca. Beim grösseren Proben set aus 567 kalkfreien Böden aus dem Routinebetrieb ergab eine Regression 4,5-mal höhere P-Konzentrationen im AAE10-Extrakt als im CO₂-Extrakt. Umgerechnet auf die Referenz-Messgrößen ist AAE10-P in mg/kg 2,8-mal grösser als die CO₂-P-Testzahl.

Abb. 2. Die P-Konzentrationen in mg/l im Ammoniumacetat-Extrakt (1:10) von kalkfreien Testböden mit □ und ohne ♦ EDTA im Vergleich zum CO₂-Extrakt (1:2,5); 10 mg/l AAE10-P = 100 mg/kg, 1 mg/l CO₂-P = P-Testzahl 16.



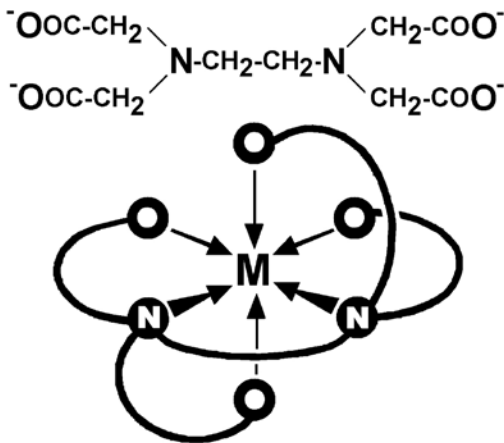


Abb. 3. EDTA als Metallkomplexbildner.

Trotz des Bestimmtheitsmasses R^2 von 85 % streute dieser Proportionalitätsfaktor aber stark und lag bei je 5 % der Proben unter 1 respektive über 6. Die Korrelation konnte zwar durch Einbezug des pH-Wertes etwas verbessert werden, aber bei 10 % der Proben betrug die Differenz zwischen dem aus CO_2 -P berechneten und dem gemessenen AAE10-P-Wert mehr als 20 mg/kg. Der Einbezug von Ton-, Schluff-, Humus- und Ca-Gehalt hatte keinen Einfluss auf die Korrelation.

Die Variation dürfte daher stammen, dass der Anteil an mineralischen Phosphaten, die unter den Extraktionsbedingungen durch EDTA gelöst werden, verglichen mit dem CO_2 -löslichen P je nach Probe verschieden ist.

«AAE10-P-Problempollen»

Bei gewissen Böden mit sehr wenig Calcium ist die AAE10-Extraktion nicht robust, so dass Mehrfachbestimmungen an solchen Proben bis zu Faktor 4 voneinander abweichen können. Die Schwankung deutet darauf hin, dass die EDTA Phosphat-Partikel während der Extraktionszeit je nach Oberflächenbeschaffenheit und Korngrösse mehr oder weniger gut auflöst. Schon ein kleiner Kalkzusatz vor der Ex-

traktion führt bei diesen Proben zu reproduzierbaren, aber deutlich kleineren AAE10-P-Werten, weil die an Ca^{2+} gebundene EDTA solche Partikel gar nicht mehr auflösen kann.

Der Extrakt von kalkhaltigen Böden

Rechnerisch entspricht ein Prozent Kalk einem AAE10-Ca-Gehalt von 4000 mg/kg Boden. Wenn jedoch Ca^{2+} frei oder leicht löslich vorliegt, dann ist AAE10-Ca grösser als vom Kalkgehalt her zu erwarten ist. Andererseits ist AAE10-Ca niedriger, wenn der Kalk so grobkristallin vorliegt, dass er sich während der Extraktionsdauer nicht vollständig löst.

Die Essigsäure im AAE10-Extraktionsmittel kann maximal 25 % Kalk lösen, was 100'000 mg AAE10-Ca pro kg Boden entspricht. Zusätzlich kann die EDTA noch Ca^{2+} aus zwei Prozent Kalk komplexieren, was das freie Ca^{2+} reduziert. Deshalb bewirkt das Weglassen der EDTA auch bei den kalkhaltigen Böden eine Reduktion des extrahierten P auf etwa 40 %.

Bei Böden mit mehr als zwei Prozent Kalk wird nicht mehr alles Ca^{2+} durch die EDTA komplexiert. Da die Essigsäure durch die Auflösung des Kalks «verbraucht» wird, steigt der pH-Wert des Extrakts von 4,65 bis auf 5,7 bei Böden mit 25 % Kalk. Dies senkt generell die Löslichkeit von Phosphaten. Jene von Calciumphosphat wird durch das bei der Kalk-Auflösung freigesetzte Ca^{2+} zusätzlich vermindert.

Wirkung von Kalk auf die AAE10-P-Extraktion

Gibt man vor der Extraktion fein pulverisierten Kalk zu kalkfreien Proben, so wird AAE10-P stark reduziert, im Extremfall bis auf wenige Prozent wie bei der Probe O734 in Abbildung 4. Diese Probe weist ein hohes AAE10-P

(92 mg P / kg) bei tiefem CO_2 -P (Testzahl = 4) auf. Dies deutet auf einen grossen Anteil an EDTA-löslichen, mineralischen Phosphaten hin, die in Gegenwart von Kalk nicht mehr aufgelöst werden, weil die EDTA an Ca^{2+} gebunden ist. Die Zugabe von Calciumnitrat hat dieselbe Wirkung wie Kalk, da Ca^{2+} für die P-Reduktion verantwortlich ist. Umgekehrt erhöht zusätzliche EDTA bei leicht kalkhaltigen Proben den extrahierten P, kann aber wie bei den «Problempollen» die Streuung der Resultate vergrössern.

Um den Einfluss von Kalk zu berücksichtigen, bestimmen verschiedene Autoren bei jeder Mehlich- und CAL-Extraktion die pH-Erhöhung im Extrakt und berechnen daraus eine Korrektur des P-Gehalts (Zbiral 2000, Zorn und Krause 1999). Wegen dem ähnlichen Einfluss von Ca^{2+} und Kalk bestimmt jedoch der AAE10-Ca-Gehalt – und nicht der pH-Wert oder der Kalkgehalt – das Extraktionsverhalten der Böden. Da auch andere Metallionen die EDTA durch Komplexbildung binden können, hat sich ein AAE10-Ca-Gehalt von 4000 mg/kg Proben als Grenze zwischen «kalkhaltigen» und «kalkfreien» Proben bewährt. Eine ähnliche Unterteilung macht Zbiral (2000).

Unterschiedliche Kalkwirkung

Bei Erhöhung der Kalkzugabe zur Extraktion nimmt AAE10-P kontinuierlich ab, während die Reduktion von CO_2 -P ab 0,5 % Kalk konstant bleibt (Abb. 4). Dieser Unterschied stammt daher, dass die Essigsäure bei der AAE10-Extraktion bis zu 25 % Kalk zu lösen vermag, aber das zugegebene CO_2 als Säure nur 2 % Kalk entspricht. Das tatsächliche Lösungsvermögen bei der CO_2 -Extraktion beträgt jedoch nur 0,2 % wegen den komplexen Gleichgewichten

zwischen dem CO₂ in der Gasphase und in der wässrigen Phase sowie zwischen Kohlensäure H₂CO₃ und Bikarbonat HCO₃⁻.

Die erwähnten chemischen Prozesse bei der Extraktion sind nicht vergleichbar mit einer Kalkung im Feld, wo sich die P-Verfügbarkeit bis zur Analyse durch langsame biologische Wirkungen des Kalks verändern kann.

Korrelationen bei kalkhaltigen Böden

Je nach Boden ist die prozentuale Reduktion von AAE10-P durch Kalk deutlich grösser bis deutlich kleiner als jene von CO₂-P (Abb. 4). Ein ähnliches Verhalten zeigt der Vergleich der Kalkabhängigkeit von AAE10-P mit H₂O10-P und – weniger ausgeprägt – zwischen CO₂-P und H₂O10-P. Deshalb sind bei kalkhaltigen Proben keine allgemein gültige Korrelationen zwischen CO₂-P, H₂O10-P und AAE10-P zu erwarten.

In der Tat sind bei kalkhaltigen Böden die Korrelationen zwischen CO₂ und Ammoniumacetat mit oder ohne EDTA zwar ähnlich wie in Abbildung 2 für kalkfreie Böden, aber mit viel grösserer Streuung. Mit 343 Proben aus dem Routinebetrieb ergab die Korrelation, dass AAE10-P in mg/kg durchschnittlich 2,1-mal grösser ist als die CO₂-P-Testzahl, aber R² betrug nur 43 %. Von allen untersuchten Bodeneigenschaften brachte nur der Humusgehalt eine leichte Verbesserung vom R² auf 52 %, aber bei 10 % der Böden war die Differenz zwischen dem aus CO₂-P berechneten und dem gemessenen AAE10-P-Wert grösser als 45 mg/kg.

Einfluss des Extraktionsverhältnisses

Bei jeder Extraktionsmethode liefert die Analyse primär die P-Konzentration in der Extrakti-

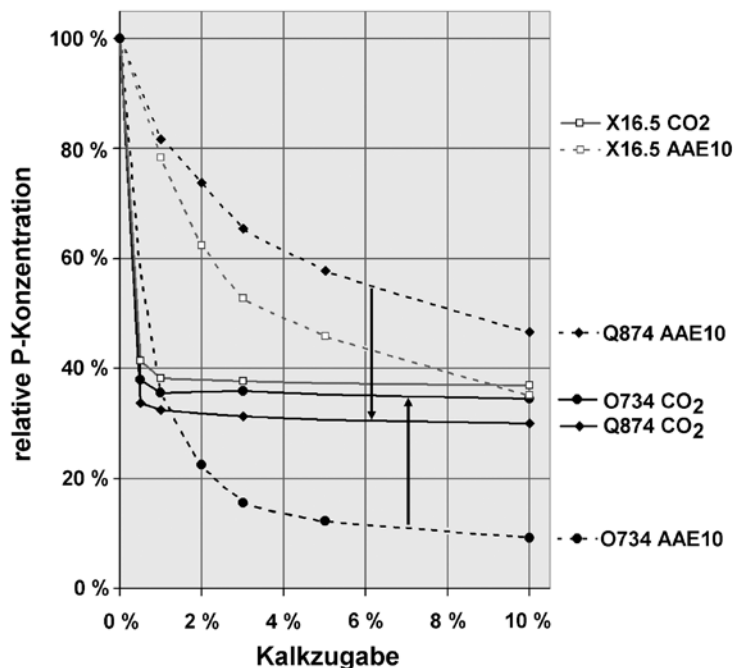


Abb. 4. Die P-Konzentration im Extrakt von drei Proben in Abhängigkeit von der Kalkzugabe je mit CO₂-gesättigtem Wasser (—) und Ammoniumacetat-EDTA (---) extrahiert; 100 % = P-Konzentration ohne Kalkzugabe.

onslösung. Wenn dieses Resultat in mg P pro Liter Extrakt einen direkten Bezug zum Gehalt in mg P pro kg Boden hat, dann muss sich die P-Konzentration verdoppeln, wenn die doppelte Menge an Boden mit gleichviel Extraktionsmittel extrahiert wird, respektive halbieren bei halber Einwaage.

Bei AAE10-P trifft dies nur für kalkfreie Böden zu (Tab.1). AAE10-Extrakte von kalkhaltigen Böden können bei grösserer Einwaage sogar eine kleinere P-Konzentration aufweisen.

Die AAE10-Extrakte der kalkhaltigen Böden sind demnach bezüglich P gesättigt, ähnlich wie CO₂-P und H₂O10-P (Stünzi 2006). Eine grössere Einwaage

trägt zwar einerseits mehr P ins System ein, erhöht aber andererseits bei kalkhaltigen Böden den pH-Wert und AAE10-Ca-Gehalt, was die Löslichkeit des Phosphats herabsetzt.

Verlängerung der Extraktionszeit

Die Verdoppelung der Extraktionszeit bewirkt nur bei den kalkfreien Proben eine deutliche Erhöhung des extrahierten P (Tab. 1), vermutlich durch die langsame Auflösung von Phosphaten durch die EDTA. Drei Proben wurden zusätzlich sechs Stunden extrahiert. Bei diesen nahm AAE10-P um 60 bis 80 % zu, was zeigt, dass das Gleichgewicht noch nicht erreicht war. Im Gegensatz dazu ist die EDTA bei kalkhaltigen Böden

Tab. 1. Prozentuale Veränderung der P-Konzentration im Ammoniumacetat-EDTA-Extrakt bei Variation der Extraktionsbedingungen¹

Variation	kalkfrei			kalkhaltig		
	Mittelwert	Standardabweichung	Anzahl	Mittelwert	Standardabweichung	Anzahl
doppelte Einwaage ²	145 %	8 %	8	111 %	16 %	6
halbe Einwaage ³	60 %	6 %	13	81 %	7 %	7
länger extrahieren ⁴	122 %	6 %	21	107 %	5 %	13

¹ 100 % = Extraktionsverhältnis Boden zu Extraktionsmittel = 1:10, eine Stunde schütteln

² Extraktionsverhältnis 1:5 ³ Extraktionsverhältnis 1:20 ⁴ zwei Stunden schütteln

Tab. 2. Korrelationen zwischen AAE10-P (Y)¹ und CO₂-P (X)² auf schweizerischen Versuchsfeldern³

Ort	Tiefe		Korrelation	R ²	N
Ellighausen	0-20 cm	kalkfrei ⁴	Y = 3,1X + 8	96 %	154
Ellighausen	0-20 cm	kalkhaltig ⁵	Y = 4,5X + 9	89 %	64
Ellighausen	30-50 cm	kalkfrei	Y = 6,0X - 1	97 %	57
Oensingen	0-20 cm	alle kalkhaltig	Y = 9,9X + 10 - 0,2X ²	84 %	352
Muldain	0-20 cm	alle kalkhaltig	Y = 1,6X -10	92 %	256

¹ AAE10-P in mg/kg;

² CO₂-P als P-Testzahl

³ Düngeversuche von ART (René Fleisch, persönliche Mitteilung)

⁴ AAE10-Ca <4 g/kg;

⁵ AAE10-Ca >5 g/kg

durch Ca²⁺ «blockiert» und auch nach sechs Stunden wurden keine signifikanten Mengen an zusätzlichem P extrahiert. Die Situation ist bei kalkhaltigen Böden ähnlich wie bei den Extraktionen mit CO₂-gesättigtem und reinem Wasser.

Wirkung der Probenvorbereitung

Beim Sieben der Böden gemäss den Referenzmethoden erhält man eine Mischung von verschiedenen Korngrössen kleiner als 2 mm, an denen die Reaktionen – besonders die langsame Auflösung von Phosphaten durch EDTA – verschieden schnell ablaufen. Um dies zu bestätigen, wurden auch fein gemahlene Proben extrahiert. Durch die grössere Oberfläche werden die Reaktionen beschleunigt und die homogenere Korngrösse führt zu stabileren AAE10-P-Resultaten. Zum Beispiel ergaben Mehrfachbestimmungen an einer gesiebten «Problemprobe» einen variablen AAE10-P-Gehalt von 108 ± 23 mg/kg, während die gleiche Probe fein gemahlen ein stabiles Resultat 134 ± 2 mg/kg lieferte.

Bei drei weiteren kalkfreien Proben resultierten durch die Mahlung deutlich erhöhte AAE10-P-Werte, während eine kalkhaltige Probe, wegen der besseren Lösung des gemahlenden Kalks, etwas weniger AAE10-P bei erhöhtem AAE10-Ca ergab. Im Übrigen erhöhte die Mahlung

auch die AAE10-K-Gehalte um bis zu 80 %.

Im Gegensatz hierzu reduziert die Mahlung das CO₂-P. Vermutlich werden dieselben langsamen Nebenreaktionen beschleunigt, die manchmal zu kleineren CO₂-P-Werten bei längerer Extraktionszeit führen (Stünzi 2006).

Wiederfindung von P-Zusätzen

Zusätze von 0,1 mg kolorimetrisch bestimmbar P zu 5 g Boden vor der Extraktion wurde zu 55 % ± 11 % wieder gefunden. Die Wiederfindungsrate ist etwas grösser als bei H₂O₁₀-P (Stünzi 2006), da dort dieselbe Menge P pro 7,5 g Boden eingesetzt wurde. Diese P-Zugabe entspricht einem AAE10-P-Gehalt von 20 mg/kg, was gemäss Walther *et al.* (2001) einem mässig P-versorgten Boden gleichkommt. Der Zusatz von organischem P in Form von Phytinsäure wurde nur zu 10 % wieder gefunden.

Standort-Abhängigkeit der Korrelation

Obschon AAE10-P und CO₂-P im Allgemeinen nur schwach korreliert sind, findet man für Düngeversuche am selben Standort oft sehr gute Korrelationen (Tab. 2). Die Standort-Abhängigkeit ist sehr ausgeprägt: In Muldain sind die AAE10-P- und CO₂-P-Werte fast gleich gross, während die AAE10-P-Werte in

Oensingen 10-mal grösser als die CO₂-P-Werte sind. Im Versuch in Ellighausen (Tab. 2) ergeben sogar Unterboden und Oberboden signifikant unterschiedliche Korrelationen zwischen CO₂-P und AAE10-P.

Schlussfolgerungen

Die Wahl und der Einsatz einer Bodenuntersuchungsmethode für eine spezifische Fragestellung wie Düngung oder Umweltmonitoring bedingt nicht nur Versuche im Feld, sondern auch die Kenntnis der extraktions-spezifischen Reaktionen:

■ Alle hier und von Stünzi (2006) beschriebenen Experimente zeigen, dass die Prozesse während der Extraktion von P durch die Anwesenheit signifikanter Mengen an Ca²⁺ respektive Kalk verändert werden.

■ Bei steigendem Kalkgehalt sinkt die Löslichkeit von P bei AAE10 graduell. Im Gegensatz dazu findet bei CO₂ und H₂O₁₀ eine abrupte Reduktion statt und ab 0,5 % Kalk sind die extrahierten P-Konzentrationen unabhängig vom Kalkgehalt.

■ Bei kalkhaltigen Böden sind die AAE10-P-Extrakte bezüglich P gesättigt, wie jene mit reinem oder CO₂-gesättigtem Wasser. Das Resultat entspricht somit der P-Konzentration in einer wässrigen Phase in Kontakt mit einem Boden und nicht einem P-Gehalt in mg/kg. Die drei untersuchten Extraktionsmethoden liefern unterschiedliche, in der Praxis nicht allgemein korrelierbare Bestimmungen vom hydrolysierbaren, leicht löslichen P («Intensität»). Als wässrige Phase dürfte das CO₂-gesättigte Wasser dem natürlichen Bodenwasser am nächsten kommen, wenn auch die CO₂-Konzentration höher als in realen Böden ist.

■ Wegen des höheren Säuregehalts und der komplexierenden

Wirkung von EDTA extrahiert AAE10 in den meisten Fällen mehr P aus dem Boden als CO₂ und H₂O₁₀. Bei kalkfreien, calciumarmen Böden kann die EDTA bei der AAE10-Extraktion auch Metallphosphate («Reservefraktion») auflösen. Dieser Anteil ist von der mineralogischen Zusammensetzung des Bodens abhängig und daher keine abschätzbare Grösse im AAE10-Extrakt.

■ Für die Beurteilung von Umweltschutz-Problemstellungen im Zusammenhang mit P muss auch bei der Referenzmethode AAE10-P beachtet werden, dass je nach Kalk- und Calciumgehalt sowie in Abhängigkeit von der Korngrösse der mineralischen Phosphate verschiedene P-Fractionen erfasst werden. Dass mit allen Referenzmetho-

den eine lösliche P_{org}-Fraktion nicht erfasst wird, schränkt die Aussagekraft der Resultate ein.

■ Die AAE10-P-Werte sind je nach Standort ähnlich bis viel grösser als die CO₂-P-Werte. Dieser Unterschied kann mit den üblicherweise erfassten Parametern nicht hinreichend erklärt werden. Die fehlende Korrelierbarkeit wird bedingen, dass sich die Interpretationsschemata zur Düngungsbemessung für jede Extraktionsmethode prinzipiell unterscheiden und nur mit Hilfe von Feldversuchen hergeleitet werden können.

Literatur

■ Agroscope FAL, FAW & RAC, 2006. Schweizerische Referenzmethoden der Eidg. landw. Forschungsanstalten, Band 1.

■ Bertschinger L., Gysi Ch., Häseli A., Neuweiler R., Pfammatter W., Ryser J.-P., Schmid A. & Weibel F., 2000. Grundlagen für die Düngung der Obstkulturen. Agroscope FAW & RAC, 16-18.

■ Walther U., Ryser J.-P. & Flisch R., 2001. Grundlagen für die Düngung im Acker- und Futterbau, *Agrarforschung* **8** (6), 20-23.

■ Stünzi H., 2006. Die P-Bodenextraktionsmethoden mit Wasser und CO₂-Wasser, *Agrarforschung* **13** (7), 284-289.

■ Zbiral J., 2000. Determination of Phosphorus in Calcareous Soils by Mehlich, CAL und Egner Extractants. *Commun. Soil. Sci. Plant, Anal.* **31** (19/20), 3037-3048.

■ Zorn W. & Krause O., 1999. Untersuchungen zur Charakterisierung des pflanzenverfügbaren Phosphats in Thüringer Carbonatböden. *J. Plant. Nutr. Sci.* **162** (5), 463-469.

RÉSUMÉ

L'extraction du P avec acétate d'ammonium + EDTA (AAE10)

La compréhension des processus chimiques d'analyse des sols est nécessaire pour pouvoir utiliser les valeurs de phosphore trouvées lors des conseils de fumure ou monitoring de l'environnement. Les processus d'extraction à l'acétate d'ammonium + EDTA (AAE10-P) ont été examinés et comparés avec ceux utilisant de l'eau pure (H₂O₁₀-P) ou saturée en CO₂ (CO₂-P).

Les concentrations moyennes de P dans l'extrait AAE10 sont plus grandes que dans l'extrait CO₂-P : pour 95 % des échantillons cette relation varie entre 1 et 11. La suppression de l'EDTA réduit la quantité de P extrait à environ un tiers. Les extraits AAE10 de sols calcaires sont saturés en P, comme ceux du CO₂-P et du H₂O₁₀-P. AAE10-P est donc une mesure de « l'intensité », c'est-à-dire de la concentration de P en mg/l et non une teneur en mg/kg ou mg/ha. Dans des sols non calcaires et pauvres en Ca²⁺, des minéraux phosphatés peuvent être dissous, mais leur proportion comparée au P facilement soluble est variable selon l'origine du sol. Seule cette fraction de la teneur en AAE10-P des sols non calcaires représente ce que l'on nomme souvent la réserve en P du sol. Une adjonction de CaCO₃ ou de ions de Ca²⁺ réduit la capacité d'extraction du phosphore de manière différente dans les extraits AAE10, CO₂ et H₂O₁₀.

Suivant le site, les valeurs d'AAE10-P peuvent être semblables ou beaucoup plus grandes que celles de CO₂-P. Ce comportement variable exige en principe pour chaque méthode d'extraction des barèmes d'interprétation différents pour le conseil de fumure.

SUMMARY

The soil P extraction with ammonium acetate EDTA (AAE10)

A prerequisite for the application of phosphorous values resulting from soil analysis methods is the comprehension of the chemical processes in the soil extraction. These processes were examined for the ammonium acetate EDTA extraction (AAE10-P) and compared with the extractions with CO₂-saturated water (CO₂-P) and pure water (H₂O₁₀-P).

The P concentrations in the AAE10 extract are usually larger than those with CO₂-P, whereby this factor varies between 1 and 11 for 95 percent of the samples. Exclusion of the EDTA reduces the extracted P by approximately two thirds. The AAE10 extracts of calcareous soils are saturated with respect to P, like those with CO₂ and H₂O₁₀. Therefore, AAE10-P represents an «intensity», i.e. a P-concentration in mg/L, and not a P content in mg/kg or kg/ha.

With lime-free and calcium-poor soils, mineral phosphates may be dissolved, whereby their proportion compared with the easily soluble P varies. While this method is often reported to determine the P reserve of the soils, this pertains only for this portion in the AAE10-P content of lime-free soils. Addition of lime or Ca²⁺ reduces the extracting power of AAE10-P, however in a differing manner compared with CO₂-P or H₂O₁₀-P.

The AAE10-P values may be similar to much larger than the CO₂-P values depending upon the origin of the soil. Due to this divergence, each extraction method will need a principally different interpretation scheme for fertilizer calculation.

Key words: soil, phosphorus, extraction, ammonium acetate EDTA, calcium, carbonate