

# Umwelt

## Bodenuntersuchungsmethoden für K, Mg und Ca im Vergleich

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 71 11

### Zusammenfassung

Für die Untersuchung von Kalium (K), Magnesium (Mg) und Calcium (Ca) in Böden werden in der Schweiz verschiedene Methoden verwendet: Extraktion mit reinem Wasser (H<sub>2</sub>O10), mit CO<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser (CO<sub>2</sub>), mit Ammoniumacetat-EDTA (AAE10) oder mit Calciumchlorid (CC). Bei den Extraktionen gehen wasserlösliche Verbindungen in Lösung, wird Kalk durch Säure gelöst, werden Kationen durch Ionenaustausch mit dem Extraktionsmittel oder gelöstem Calcium freigesetzt und schliesslich verändern Reaktionen während der Filtration den Extrakt. Welcher dieser Prozesse dominiert, hängt von Element, Extraktionsmittel und Kalkgehalt der Böden ab. Nur H<sub>2</sub>O10-K und CO<sub>2</sub>-K sowie CC-Mg und AAE10-Mg bei calciumarmen Böden beruhen je auf denselben Reaktionstypen. Deshalb sind sie genügend gut korreliert, dass praxistaugliche Umrechnungen von einem Resultat ins andere möglich erscheinen.

An einzelnen Standorten waren die AAE10- und CO<sub>2</sub>-K-Gehalte der Böden zwar korreliert, aber die auf CO<sub>2</sub>-K = 0 extrapolierten AAE10-K-Gehalte variierten zwischen sechs und 250 mg/kg. Dies entspricht einer K-Fraktion, die mit der CO<sub>2</sub>-Extraktion nicht erfasst wird. Ihr Anteil widerspiegelt die je nach Standort unterschiedlichen Kationenaustausch-Eigenschaften der Tone.

Da CO<sub>2</sub>-K und H<sub>2</sub>O10-K, ausgedrückt in mg/kg, vom willkürlich definierten Verhältnis Boden zu Extraktionsmittel abhängig sind, repräsentieren sie keine totalen Gehalte einer löslichen K-Fraktion der Böden, sondern dienen als Mass für die K-Versorgung der Böden.

Bodenanalysen dienen der Abschätzung eines «wirksamen» Anteils eines Elements, zum Beispiel den unmittelbar respektive langfristig pflanzenverfügbaren oder den Umweltgefährdenden Anteil. Meistens

werden Bodenproben mit einem Extraktionsmittel, das aufgrund einer Hypothese die Zielsetzung erfüllen sollte, geschüttelt und filtriert. Im Filtrat werden die Konzentrationen der Elemente bestimmt. Dabei spielt zwar

die Wahl des Extraktionsmittels die wichtigste Rolle. Das Analysenresultat ist aber auch von der Dauer und Intensität des Schüttelns, vom Verhältnis Boden zu Extraktionsmittel sowie vom verwendeten Filterpapier abhängig. Deshalb sind diese Parameter in Referenzmethoden festgelegt. Die Analysenresultate haben nur dann Aussagekraft, wenn sie einen Bezug zu Beobachtungen auf dem Feld gezeigt haben, und deren Interpretation ist auf diesen Zusammenhang beschränkt. So kann eine Extraktionsmethode zwar gute Aussagen zur Düngerbemessung erlauben, aber völlig untauglich für die Abschätzung von umweltrelevanten Stoffflüssen sein.

In der Schweiz werden die Referenzmethoden (Agroscope 2007) H<sub>2</sub>O10, CO<sub>2</sub>, CC und AAE10 zur Bodenuntersuchung für die Düngungsbeurteilung eingesetzt (Tab. 1 und Kasten; Walther *et al.* 2001). Anfangs 2004 wurde AAE10 als alleinige offizielle Methode für die Überprüfung der Nährstoffgehalte der Böden im Rahmen des ökologischen Leistungsnachweises ÖLN festgelegt. Im Sinne einer Vereinfachung wurde beantragt, diese Methode auch für die Düngerbemessung aller Kulturen zu verwenden. Ob und wie weit dies möglich ist, kann nur mit Verständnis der dabei ablaufenden chemischen Prozesse und Gleichgewichte beurteilt werden. Für Phosphor wurden letztere bereits beschrieben (Stünzi 2006a/b). Nachfolgend vergleiche

Tab. 1. Übersicht über einige Schweizerische Referenzmethoden zur Bodenextraktion

Bezeichnung	Extraktionsmittel	Extraktions-Verhältnis <sup>1</sup>	Schüttelzeit	Filtration	Elemente	Resultateinheit
H <sub>2</sub> O10	reines Wasser	1:10	1 Std	1 Std	P, K, Mg, Ca	mg/kg
CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> -gesättigtes Wasser	1:2,5 <sup>2</sup>	1 Std	vollständig <sup>3</sup>	P, K <sup>4</sup>	Testzahl <sup>5</sup>
CC	0,0125 mol/l CaCl <sub>2</sub>	1:10	2 Std	vollständig <sup>3</sup>	Mg	Testzahl <sup>5</sup>
AAE10	je 0,5 mol/l Essigsäure und Ammoniumacetat, 0,02 mol/l EDTA, pH 4,65	1:10	1 Std	1 Std	P, K, Mg, Ca	mg/kg
KAK	0,1 mol/l BaCl <sub>2</sub> , 0,03 mol/l Triethanolamin, pH 8,1	1:25	1 Std	keine Angabe	K, Mg, Ca, Na, H	cmol+/kg

<sup>1</sup> Verhältnis Boden (g) zu Extraktionsmittel (ml);

<sup>2</sup> Zu Vergleichszwecken wird hier auch das Verhältnis 1:10 verwendet und als CO<sub>2</sub>10 bezeichnet.

<sup>3</sup> in der Praxis 2-3 Stunden; <sup>4</sup> Zusätzlich werden in dieser Arbeit CO<sub>2</sub>-Mg und -Ca untersucht.

<sup>5</sup> Testzahl 1 = 0,062 mg P respektive 3,321 mg K respektive 1 mg Mg pro Liter Extrakt

chen wir diese Extraktionen für Kalium, Magnesium und Calcium. Zum Vergleich der Resultate verwenden wir für alle Methoden die umgerechneten Gehalte in «mg pro kg Boden». Zur Charakterisierung der Verhältnisse in den Extrakten werden auch Konzentrationen in «mg pro Liter Extrakt» gebraucht (Abb. 1).

### Grenzen des Prozessverständnisses

Die Filtration verändert den Extrakt: Die in den Referenzmethoden verlangten Papierfilter Schleicher & Schuell 790½ sind Ionentauscher in H<sup>+</sup>-Form, die insbesondere Ca<sup>2+</sup> gegen H<sup>+</sup> austauschen. Deshalb werden die H<sub>2</sub>O10-Extrakte bei der Filtration um bis zu 1,8 pH-Einheiten saurer (Abb. 2) und die gemessenen H<sub>2</sub>O10-Ca-Gehalte um bis zu 26 mg/kg kleiner (Stünzi 2006a und 2006c). Im Gegensatz dazu erhöht sich der pH-Wert des CO<sub>2</sub>-Extrakts während der Filtration um bis zu 1,2 pH-Einheiten wegen dem Ausgasen des CO<sub>2</sub>. Im Weiteren ist das gemessene H<sub>2</sub>O10-K zu gross, weil die Trübung der Extrakte ungelöstes K enthält, das bei der Messung mit-erfasst wird.

Ausserdem erschwert die unterschiedliche Filtrationszeit den Vergleich von H<sub>2</sub>O10 mit CO<sub>2</sub>, weil die Konzentration von Ca im Verlauf der Filtration zunimmt, während jene von P und K abnehmen.

Die Extraktion getrockneter Böden entspricht nicht der natürlichen Situation, da chemische Reaktionen beim Trocknen die Löslichkeit beeinflussen können. Auch beim Lagern der trockenen Böden kann der extrahierbare Anteil an K abnehmen (insbesondere bei AAE10-K) während CO<sub>2</sub>-P verglichen mit der Erstbestimmung um bis zu 40 % in einem halben Jahr zunehmen kann (Stünzi, unveröffentlicht).

### Charakterisierung der Extraktionsmethoden

**H<sub>2</sub>O10:** Die Extraktion mit reinem Wasser ist die «schwächste» Extraktion, mit der nur die leicht löslichen, unmittelbar pflanzenverfügbaren Bestandteile erfasst werden sollen.

**CO<sub>2</sub>:** Die Verwendung von CO<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser soll die erhöhten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in Bodenluft und Bodenwasser simulieren. Dabei kann CO<sub>2</sub> als Säure etwas Kalk auflösen (Stünzi 2006b) und die Löslichkeit von Phosphaten erhöhen (Stünzi 2006a).

**CC:** Der Zusatz von Calciumchlorid berücksichtigt, dass das Bodenwasser nicht reines Wasser ist, sondern auch gelöste Salze enthält. Das Ca<sup>2+</sup> des Extraktionsmittels setzt andere Metallionen, die an Ton oder Humus gebunden sind, durch Kationenaustausch frei.

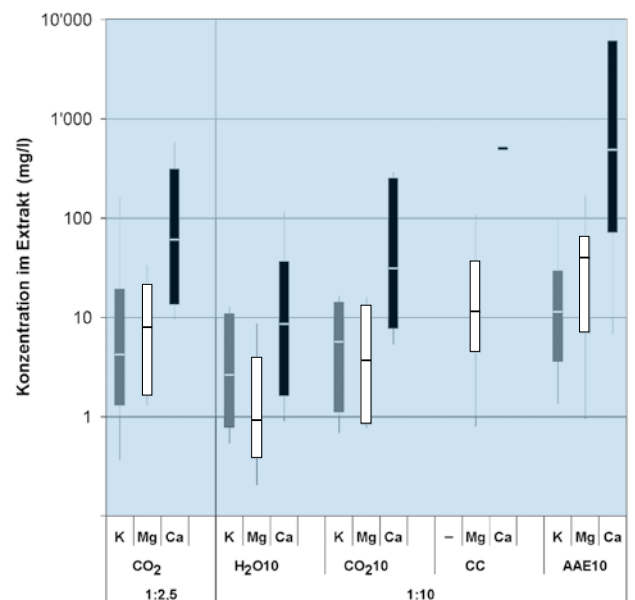
**AAE10:** Dieses hoch konzentrierte Extraktionsmittel soll auch die mittel- bis langfristig mobilisierbaren «Reserven» der Elemente erfassen. Es enthält Ammonium zur Freisetzung von Metallionen durch Kationenaustausch, Essigsäure, die bis zu 25 % Kalk lösen kann, und EDTA. Letztere erhöht zwar das extrahierte P (Stünzi 2006b), hat aber keinen Einfluss auf das extrahierte K, Mg und Ca.

**KAK:** Die Bestimmung der potentiellen Kationenaustauschkapazität ist eine Methode ohne signifikante Kalklösung und Komplexierung. Diese Analyse dient hier zu Vergleichszwecken.

### Calcium

Calcium ist dasjenige Element, das in den meisten Extrakten die höchste Konzentration aufweist (Abb. 1). Ca<sup>2+</sup> beeinflusst die Löslichkeit von Phosphaten (Stünzi 2006a und 2006b), kann an Ton und Humus gebundene Elemente durch Kationenaustausch freisetzen und beeinflusst als Kalk den pH-Wert. In Böden ist Kalk eine wichtige Ca-Quelle. Seine Löslichkeit in Wasser beträgt 10 mg/l, was im H<sub>2</sub>O10-Extrakt einem Boden mit 0,01 % Kalk entspricht. Die Kohlensäure in der CO<sub>2</sub>-Extraktion kann 0,2 % Kalk in einer Bodenprobe auflösen und die Essigsäure im AAE10-Extrakt 25 % (Stünzi 2006b). Die der maximalen Kalklösung entsprechenden Gehalte sind 40 mg/kg für H<sub>2</sub>O10-Ca, 800 mg/kg für CO<sub>2</sub>-Ca, 3'200 mg/kg für CO<sub>2</sub>10-Ca und 100'000 mg/kg für AAE10-Ca.

Die meisten H<sub>2</sub>O10-Ca-Gehalte liegen weit über dem Kalklösungsvermögen des Wassers, was bedeutet, dass vor allem leicht lösliche Ca-Salze und -Komplexe erfasst werden. CO<sub>2</sub>-gesättigtes Wasser extrahiert immer mehr Ca als reines Wasser, auch bei kalkfreien Böden. Bei kalkhaltigen Böden kommt der gelöste Kalk dazu. Für CO<sub>2</sub>10-Ca wurden Werte bis zu 2'800 mg/kg gefunden,



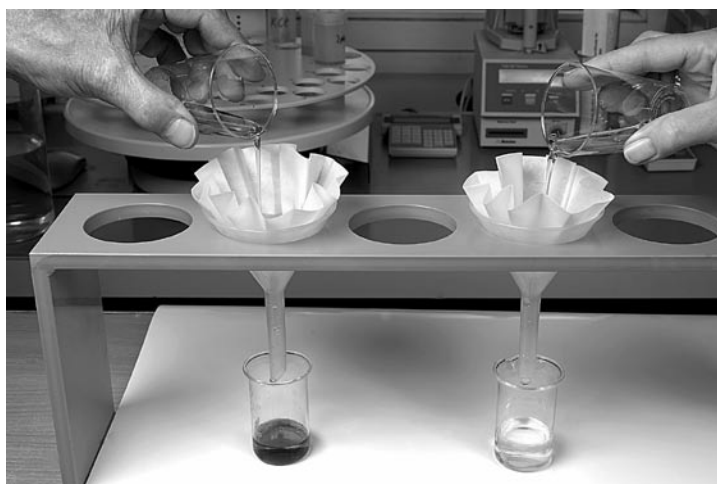
nahe am theoretischen Kalklösungsvermögen.

Aus kalkfreien Böden extrahiert AAE10 10- bis 100-mal mehr Ca als H<sub>2</sub>O10. Die ähnlichen, nur 13 % grösseren Ca-Werte für AAE10-Ca verglichen mit KAK-Ca zeigen, dass der Austausch von Ca<sup>2+</sup> gegen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> respektive Ba<sup>2+</sup> der dominante Prozess bei kalkfreien Böden ist und der kleine Unterschied auf dem saureren Milieu von AAE10 (pH 4,65) verglichen mit KAK (pH 8,1) beruht.

Bei kalkhaltigen Böden extrahiert AAE10 wegen der Auflösung von Kalk viel mehr Ca als

**Abb. 1. Die Konzentrationen der Elemente in fünf verschiedenen Extrakten von schweizerischen Böden. Box: Median und Bereich von 5 % bis 95 % Quantil. (CO<sub>2</sub>-K, CC-Mg, AAE10: 5453 Proben, H<sub>2</sub>O10: 91 Proben, CO<sub>2</sub>10: 40 Proben, CO<sub>2</sub>-Mg und -Ca: 49 Proben)**

**Abb. 2.** Eine  $\text{CaCl}_2$ -Lösung mit Methylrot als pH-Indikator wird beim Durchgang durch den Referenz-Filter (links) sauer. (Foto: Gabriela Brändle, Agroscope ART)



die anderen hier betrachteten Extraktionsmethoden und ist vorwiegend ein Mass für den Kalkgehalt. Rechnerisch erhöht jedes Prozent Kalk den AAE10-Ca-Gehalt um 4'000 mg/kg. AAE10-Ca ist einerseits niedriger als aus dem Kalkgehalt berechnet, wenn der Kalk so grobkristallin vorliegt, dass er sich durch die Extraktion nicht vollständig löst. Andererseits ist AAE10-Ca höher, wenn zusätzliches  $\text{Ca}^{2+}$  durch Kationenaustausch mit Ammonium freigesetzt wird.

Bei  $\text{H}_2\text{O}10$  und AAE10 sind die Ca-Gehalte fast unabhängig von

Extraktionszeit und -verhältnis (Tab. 2), wie dies bei einem reinen Lösungsprozess respektive vollständigen Kationenaustausch zu erwarten ist. Allerdings sind die Ca-Gehalte bei AAE im Extraktionsverhältnis 1:5 wegen dem geringeren Essigsäureüberschuss auf 50'000 mg/kg limitiert; bei 1:20 können sie hingegen auf 200'000 mg/kg ansteigen.

Die mittleren Ca-Konzentrationen in den  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}10$ -Extrakten betragen 1,5 und 0,2 mmol/l. Letzteres liegt unter der Grenze (ca. 1 mmol/l) für

die Flockung der Bodenkolloide (Schachtschabel *et al.* 1982), was die Trübung der  $\text{H}_2\text{O}10$ -Extrakte erklärt.

## Magnesium

Bei kalkfreien Böden zeigen die ähnlichen Mg-Gehalte mit AAE10, CC und KAK, dass Kationenaustausch der dominante Prozess ist. AAE10-Mg ist  $22\% \pm 12\%$  höher als CC-Mg (Abb. 3), weil der Austausch wegen der viel grösseren Kationenkonzentration (0,5 mol/l  $\text{NH}_4^+$  statt 0,0125 mol/l  $\text{Ca}^{2+}$ , Tab. 1) vollständiger abläuft. CC-Mg ist mit grösserer Einwaage kleiner (Tab. 3), weil der Ca-Überschuss geringer ist. Bei sauren Proben mit <2'000 mg/kg KAK-Ca sind KAK-Mg und CC-Mg innerhalb  $\pm 10\%$  gleich. Kationenaustausch durch  $\text{Ca}^{2+}$  bewirkt auch, dass sich  $\text{CO}_2$ -Mg und  $\text{H}_2\text{O}10$ -Mg durch eine Kalkzugabe vor der Extraktion auf ein Mehrfaches erhöhen. Da die AAE10-Extrakte viel mehr Ca als die  $\text{H}_2\text{O}10$ -Extrakte enthalten, ist die Wirkung von Kalk auf AAE10-Mg viel kleiner.

Bei kalkhaltigen Böden sind AAE10-Mg-Gehalte ähnlich bis viel grösser als CC-Mg (Abb. 3). Bei CC beträgt die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration des Extraktionsmittels nur 500 mg/l, während die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen im AAE10-Extrakt je nach Kalkgehalt bis 10'000 mg/l betragen. Wegen des Kationenaustausches mit  $\text{Ca}^{2+}$  ist AAE10-Mg verglichen mit CC-Mg umso grösser, je höher der AAE10-Ca-Gehalt ist. Jedoch erlaubt auch diese multiple Korrelation keine praxistaugliche Umrechnung von CC-Mg auf AAE10-Mg, da der Standardfehler in AAE10-Mg 79 mg/kg beträgt, was einem Fehler von etwa 30 % bei den «Korrekturfaktoren der Normdüngung» entspricht (Walther *et al.* 2001). Der Einbezug weiterer Parameter wie Körnungsdaten oder pH gab keine Verbesserung.

**Tab. 2. Ca-Kenngrössen der verschiedenen Extraktionen**

Extraktionsmethode		$\text{H}_2\text{O}10$	$\text{CO}_2$	AAE10	KAK
<b>Gehalte gemäss Referenzmethoden</b>					
95 % Quantil	mg / kg	360	1'100	62'000	4'200
Median	mg / kg	85	150	4'800	1'700
5 % Quantil	mg / kg	16	59	700	400
Anzahl Proben		91	48	5'453	215
<b>Relative Gehalte bei abweichenden Bedingungen<sup>1</sup></b>					
1:2,5-Extrakt	%	93 ± 11	100	-	-
1:5-Extrakt	%	-	-	96 ± 2 <sup>2</sup>	-
1:10-Extrakt	%	100	161 ± 17	100	-
1:20-Extrakt	%	98 ± 9	-	101 ± 3 <sup>2</sup>	-
2 Std Extraktion	%	108 ± 5	-	103 ± 4	-
Anzahl Proben		19-26	13	16-39	
<b>Dominante Prozesse<sup>3</sup></b>					
kalkfreie Böden		L	L & I	I	I
kalkhaltige Böden		L	L, I, K	K	I

<sup>1</sup> je Median ± MAD, 100 % = Gehalt in mg/kg bei Bedingungen gemäss Referenzmethode

<sup>2</sup> nur Böden mit AAE10-Ca <50'000 mg/kg (1:5) respektive <100'000 mg/kg (1:20)

<sup>3</sup> L = Erfassung von löslichen Ca-Verbindungen / I = Kationenaustausch / K = Kalklösung

Eine weitere Ursache für die Streuung sind die variablen Anteile  $MgCO_3$  im Kalk (bis zu 46 % im Dolomit), die mit AAE10 durch Kalklösung freigesetzt werden können, nicht aber durch Ionenaustausch bei CC. Deshalb ist bei kalkhaltigen Böden auch KAK-Mg immer kleiner als AAE10-Mg, jedoch bis zu 60 % grösser als CC-Mg. Auch hier ist der Unterschied korreliert mit KAK-Ca. Die langsamere Lösung des Dolomitanteils verglichen mit reinem Kalk dürfte dafür verantwortlich sein, dass durch die Verlängerung der Extraktionszeit auf sechs Stunden bis doppelt soviel AAE10-Mg aus kalkhaltigen Böden extrahiert wurde. Bei kalkfreien Böden hatte längeres Extrahieren kaum einen Einfluss auf AAE10-Mg (Tab. 3).

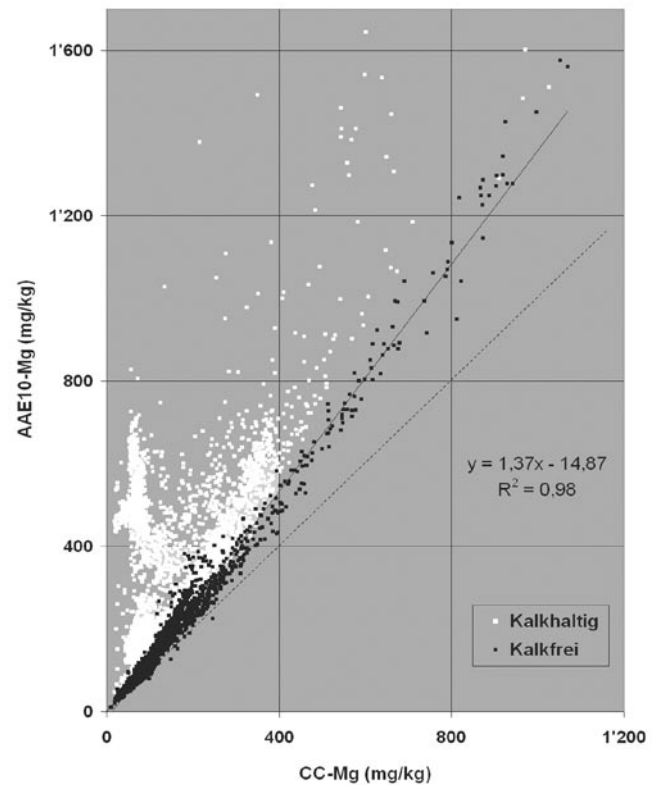
Bei  $H_2O_{10}$  fehlt der Kationenaustausch durch das Extraktionsmittel. Deshalb ist  $H_2O_{10}$ -Mg durchschnittlich 11-mal kleiner als CC-Mg (je in mg/l) und weder mit CC-Mg noch mit AAE10-Mg korrelierbar ( $R^2 < 40\%$ ). Die höhere Ca-Konzentration im  $CO_2$ -Extrakt kann Mg durch Kationenaustausch freisetzen, weshalb  $CO_2$ -Mg um den Faktor  $3,4 \pm 1,2$  höher ist als  $H_2O_{10}$ -Mg. Wie aufgrund der Kalk- und Dolomitlösung durch  $CO_2$  erwartet, ist die Wirkung vom  $CO_2$  bei kalkhaltigen Böden tendenziell grösser.

### Kalium

Bei Kalium sind die K-Konzentrationen in den Extrakten mit Wasser und  $CO_2$ -gesättigtem Wasser stark korreliert. Bei gleichem Extraktionsverhältnis extrahiert  $CO_2$  etwas mehr K als  $H_2O$  (Abb. 4). Bei sauren Böden hat das  $CO_2$  keinen signifikanten Einfluss auf den pH-Wert des Extrakts. Deshalb wird bei den beiden sauren Böden mit pH- $H_2O$  von 4,2 und 5,0 (weisse Punkte in Abb. 4) mit  $CO_2$  und  $H_2O$  gleich viel K extrahiert.

Bei reinen Lösungsvorgängen müsste die K-Konzentration des Extrakts beim Extraktionsverhältnis 1:2,5 viermal grösser sein als bei 1:10. Tatsächlich fand man aber für  $CO_2$  und  $H_2O$  nur das Doppelte (Umgerechnet von mg/l auf mg/kg ist es die Hälfte, Tab. 4). Ebenso betragen die K-Konzentrationen in 1:20-Extrakten 70 % statt 50 % der 1:10-Extrakte.

Im Gegensatz zu Mg und Ca ist das Kalium in Böden vorwiegend an Tonmineralien gebunden und wird durch Kationenaustausch freigesetzt. Da  $Ca^{2+}$  üblicherweise im Überschuss gegenüber  $K^+$  vorliegt, kann die etwas überraschende, ziemlich einheitliche Einwaage-Abhängigkeit vereinfacht erklärt werden durch die Reaktion  $Ton-K_2 + Ca^{2+} = Ton-Ca + 2 K^+$ . Für ein solches Gleichgewicht muss  $[K]^2/[Ca]$  für jede Probe konstant sein, wobei die eckigen Klammern für die Konzentrationen der gelösten Ionen stehen. Geht man vom Extraktionsverhältnis 1:10 zu 1:2,5, so vergrössert sich  $[Ca]$  auf das Vierfache (siehe oben). Entsprechend der Gleichgewichtsbedingung er-



höht sich damit  $[K]$  nur auf das Doppelte. Der Einfluss von Ca zeigt sich auch bei der Erhöhung von  $CO_2$ -K durch eine Kalkzugabe vor der Extraktion.

Vergleicht man  $CO_2$ -K mit  $H_2O_{10}$ -K, so ergeben sich aus

**Abb. 3.** Die AAE10-Mg-Gehalte verglichen mit den CC-Mg-Gehalten. Schwarze Punkte und Regressionslinie: 2019 kalkfreie Böden, weisse Punkte: 3450 kalkhaltige Böden, gestrichelte Linie: Diagonale

**Tab. 3.** Mg-Kenngrössen der verschiedenen Extraktionen

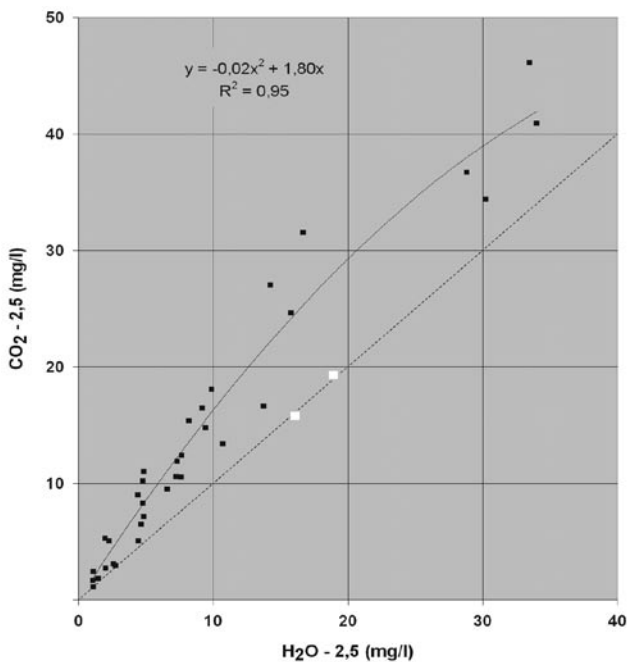
Extraktionsmethode		$H_2O_{10}$	$CO_2$	CC	AAE10	KAK
<b>Gehalte gemäss Referenzmethoden</b>						
95 % Quantil	mg/kg	39	53	365	640	515
Median	mg/kg	9	17	111	290	150
5 % Quantil	mg/kg	4	4	44	70	56
Anzahl Proben		91	49	5'453	5'453	215
<b>Relative Gehalte bei abweichenden Bedingungen<sup>1</sup></b>						
1:2,5-Extrakt	%	76 ± 8	100	57 ± 8	-	-
1:5-Extrakt	%	-	-	-	97 ± 1 <sup>2</sup>	-
1:10-Extrakt	%	100	168 ± 21	100	100	-
1:20-Extrakt	%	109 ± 4	-	-	102 ± 1 <sup>2</sup>	-
2 Std Extraktion	%	111 ± 5	-	-	104 ± 3 <sup>2</sup>	-
Anzahl Proben		19-24	12	11	16-39	
<b>Dominante Prozesse<sup>3</sup></b>						
kalkfreie Böden <sup>4</sup>		L	L & I	I	I	I
kalkhaltige Böden		L	L, I, K	I	K	I

<sup>1</sup> je Median ± MAD, 100 % = Gehalt in mg/kg bei Bedingungen gemäss Referenzmethode

<sup>2</sup> Kalkfreie Böden. Kalkhaltige: 53 bis 98 % (1:5), 95 bis 173 % (1:20), 100 bis 137 % (2 Std)

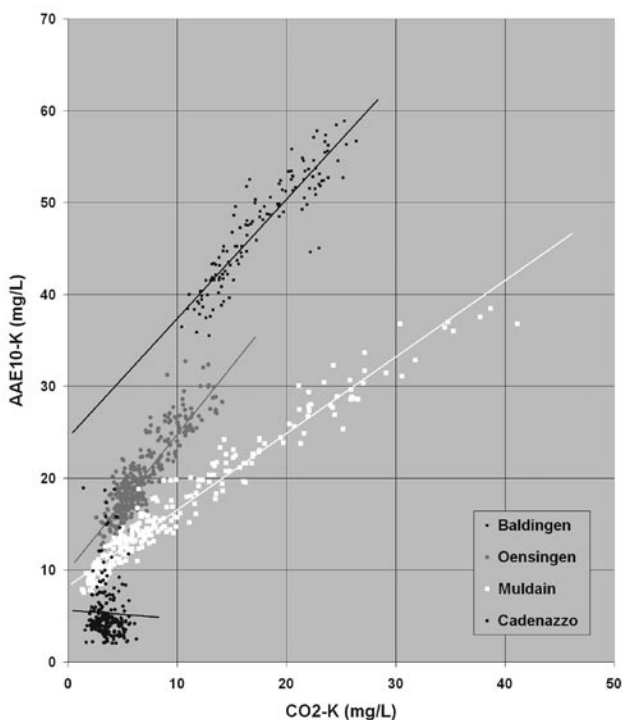
<sup>3</sup> L = Erfassung von löslichen Mg-Verbindungen / I = Kationenaustausch / K = Kalklösung

<sup>4</sup> Als «kalkfrei» gelten Böden mit AAE10-Ca < 3'500 mg/kg.



**Abb. 4.** Die K-Konzentrationen im CO<sub>2</sub>-Extrakt von 37 Böden verglichen mit jenen im H<sub>2</sub>O-Extrakt beim Extraktionsverhältnis 1:2,5. Weisse Punkte: saure Böden. Die Situation im Verhältnis 1:10 ist sehr ähnlich.

**Abb. 5.** Die K-Konzentrationen im AAE10-Extrakt verglichen mit jenen im CO<sub>2</sub>-Extrakt an vier verschiedenen Standorten



den unterschiedlichen Extraktionsverhältnissen doppelt so grosse K-Konzentrationen für CO<sub>2</sub>-K. Hinzu kommt die Wirkung von CO<sub>2</sub>, das die Extrakte von neutralen und alkalischen Böden auf pH 5,5-6 ansäuert, aber bei sauren Böden wenig Einfluss hat. Bei Böden mit pH >5,8 waren die CO<sub>2</sub>-K-Konzentrationen 3,7-mal grösser als bei H<sub>2</sub>O-K, bei saureren Böden jedoch nur 2,7-mal. Mit diesen Faktoren kann CO<sub>2</sub>-K aus H<sub>2</sub>O-K mit einem Standard-

fehler von 0,5 K-Testzahlen abgeschätzt werden. Diese Genauigkeit scheint akzeptabel, muss aber noch mit einer grösseren Anzahl Böden verifiziert werden.

Im AAE10-Extrakt waren die K-Konzentrationen je nach Boden etwas kleiner bis siebenmal grösser als jene im CO<sub>2</sub>-Extrakt. Wie aus der Affinität von K zu den Tonmineralien erwartet, konnte der Einbezug des Tongehalts die Korrelation auf ein R<sup>2</sup> von 70 % verbessern, was aber nicht für eine praxistaugliche Umrechnung reichte. Die Abweichungen beruhen auf den unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Tonmineralien.

An einzelnen Standorten können AAE10-K und CO<sub>2</sub>-K gut korreliert sein (Abb. 5). Die ortsspezifischen Achsenabschnitte deuten auf eine «K-Reservefraktion» in lokal ähnlichen Tonmineralien, die mit der «schwachen» CO<sub>2</sub>-Extraktion nicht erfasst wird. Wegen dem gleichartigen Absorptionsverhalten von K<sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dürfte AAE10 vor allem bei denjenigen Tönen wirksam sein, an denen K<sup>+</sup> «spezifisch» adsorbiert ist (Schachtschabel 1982). Zusätze von K vor der Extraktion wurden bei AAE10 zu 89 % wieder gefunden, bei CO<sub>2</sub> nur zu 25 %. Dies zeigt, dass K rasch an spezifische Adsorptionsstellen gebunden werden kann, von denen es durch CO<sub>2</sub> nicht freigesetzt wird.

Fünf Böden, die fein gemahlen statt wie üblich auf < 2 mm gesiebt wurden, gaben um bis zu 80 % zu hohe AAE10-K-Gehalte. Offensichtlich macht die Mahlung mehr spezifische Adsorptionsstellen für den Austausch mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zugänglich. Bei CO<sub>2</sub>-K sowie bei AAE10-Mg und -Ca hatte die Mahlung keinen Einfluss.

Dank dem grossen NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Überschuss ist der Kationenaustausch ziemlich vollständig, weshalb die

AAE10-K-Gehalte unabhängig vom Extraktionsverhältnis sind (Tab. 4). KAK-K und AAE10-K sind je ähnlich, jedoch widerspiegelt die Streuung von ±18% zwischen KAK-K und AAE10-K die unterschiedliche Spezifität der Tone gegenüber Ba<sup>2+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

### Kaum einfache Umrechnungen

Ähnlich wie bei P geben die CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-K-Resultate zwar Aussagen zur Düngerbemessung (Walther *et al.* 2001), haben aber keinen direkten Bezug zu einer K-Fraktion der Böden in mg/kg und sind somit für umweltrelevante Stofffluss-Überlegungen nicht geeignet.

Die AAE10-K-Gehalte beinhalten auch eine standortspezifische, schwerer extrahierbare K-Fraktion des Bodens, die mit der CO<sub>2</sub>-Extraktion nicht erfasst wird. Diese K-Fraktion kann nicht aus pH, Kalk- und Humusgehalt oder Körnungsdaten hergeleitet werden, sondern beruht auf den Kationenaustausch-Eigenschaften des Tons.

Die dominanten Prozesse während den verschiedenen Extraktionen unterscheiden sich prinzipiell. Bei der Extraktion von P, Mg und Ca überwiegen in Gegenwart von Kalk andere Prozesse als bei kalkfreien Böden. Deshalb sind keine einfachen praxistauglichen Umrechnungen der Resultate für die einzelnen Extraktionsmethoden zu erwarten. Ausnahmen sind H<sub>2</sub>O-K und CO<sub>2</sub>-K sowie bei kalkfreien Böden CC-Mg und AAE10-Mg.

Ob eine Extraktion für eine spezifische Zielsetzung wie zum Beispiel die Düngerbemessung geeignet ist, kann nur mit Hilfe von Feldversuchen überprüft werden. Nicht auszuschliessen ist, dass für kalkhaltige und kalkfreie Böden unterschiedliche Extraktionsmethoden optimal sind.

## Literatur

■ Agroscope ART, ACW, 2007. Schweizerische Referenzmethoden der landw. Forschungsanstalten, Band 1.

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

■ Stünzi H., 2006a. Die P-Bodenextraktionsmethoden mit Wasser und CO<sub>2</sub>-Wasser, *Agrarforschung* 13 (7), 284-289.

■ Stünzi H., 2006b. Zur P-Bodenextraktion mit Ammoniumacetat-EDTA (AAE10), *Agrarforschung* 13 (11-12), 488-493.

■ Stünzi H., 2006c. Testresultate von alternativen Filtern zur Bodenuntersuchung, Newsletter 1/2006 der Arbeitsgruppe Boden-, Dünger- und Schadstoffanalytik (AG2) der Koordinationsgruppe Boden und Düngung (KBD), Agroscope ART-Reckenholz, S. 2-11.

Tab. 4. K-Kenngrößen der verschiedenen Extraktionen

Extraktionsmethode		H <sub>2</sub> O10	CO <sub>2</sub>	AAE10	KAK
<b>Gehalte gemäss Referenzmethoden</b>					
95 % Quantil	mg / kg	<b>109</b>	<b>48</b>	<b>290</b>	<b>400</b>
Median	mg / kg	<b>26</b>	<b>11 (21<sup>1</sup>)</b>	<b>111</b>	<b>180</b>
5 % Quantil	mg / kg	<b>8</b>	<b>3</b>	<b>36</b>	<b>38</b>
<i>Anzahl Proben</i>		<i>91</i>	<i>5'453</i>	<i>5'453</i>	<i>215</i>
<b>Relative Gehalte bei abweichenden Bedingungen<sup>2</sup></b>					
1:2,5-Extrakt	%	<b>51 ± 8</b>	<b>100</b>	-	-
1:5-Extrakt	%	-	<b>149 ± 11</b>	<b>99 ± 2</b>	-
1:10-Extrakt	%	<b>100</b>	<b>223 ± 27</b>	<b>100</b>	-
1:20-Extrakt	%	<b>135 ± 10</b>	<b>301 ± 36</b>	<b>99 ± 2</b>	-
2 Std Extraktion	%	<b>105 ± 3</b>	<b>103 ± 1</b>	<b>101 ± 2</b>	-
<i>Anzahl Proben</i>		<i>24-40</i>	<i>26-40</i>	<i>16-39</i>	
<b>Dominante Prozesse<sup>3</sup></b>					
Ionenaustausch <sup>3</sup>		<b>u</b>	<b>u</b>	<b>s</b>	<b>v</b>

<sup>1</sup> Median für dieselben Böden wie für H<sub>2</sub>O10

<sup>2</sup> je Median ± MAD, 100 % = Gehalt in mg/kg bei Bedingungen gemäss Referenzmethode

<sup>3</sup> u = unspezifisch / s = spezifisch / v = vollständig

■ Schachtschabel P., Blume H.-P., Hartge K.-H. & Schwertmann U., 1982. Lehrbuch der Bodenkunde, 11. Auflage, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, Seiten 91-97, 122-123, 214-217.

## RÉSUMÉ

### Comparaison des méthodes d'extraction de K, Mg et Ca

Pour analyser le potassium (K), le magnésium (Mg) et le calcium (Ca) dans les sols, différentes méthodes d'extraction sont employées en Suisse : avec l'eau pure (H<sub>2</sub>O10), l'eau saturée en CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>), l'acétate d'ammonium + EDTA (AAE10) ou avec le chlorure de calcium (CC). Pendant l'extraction, des composés hydrosolubles sont dissous, le calcaire est décomposé par des acides, des cations sont libérés par l'échange ionique avec l'extractif ou avec le calcium dissous. En plus, différentes réactions ont lieu pendant la filtration. Lequel de ces processus domine, dépend de l'élément, de l'extractif et de la teneur en calcaire des sols. H<sub>2</sub>O10-K et CO<sub>2</sub>-K ainsi que CC-Mg et AAE10-Mg de sols non calcaires sont basés sur les mêmes types de réaction. Par conséquent, ces deux paires sont corrélées et il semble réalisable que les résultats soient convertibles l'un dans l'autre.

Pour quelques sites AAE10-K et CO<sub>2</sub>-K sont corrélés, mais des extrapolations à CO<sub>2</sub>-K = 0 donnent des valeurs AAE10-K entre 6 et 250 mg/kg. Celles-ci correspondent à une fraction de potassium, qui n'est pas saisie par l'extraction avec CO<sub>2</sub>. Sa part dépend des différentes caractéristiques d'échange cationique des argiles.

Comme le rapport sol à l'extractif, qui a été arbitrairement défini, conditionne les valeurs de CO<sub>2</sub>-K et de H<sub>2</sub>O10-K exprimées en mg/kg, ils ne représentent pas une teneur totale du potassium soluble dans le sol. Ces valeurs n'ont qu'une valeur indicative pour la disponibilité du K dans les sols.

## SUMMARY

### Comparison of soil analysis methods for K, Mg and Ca

For the analysis of potassium (K), magnesium (Mg) and calcium (Ca) in soils different methods are used in Switzerland: Extraction with pure water (H<sub>2</sub>O10), with CO<sub>2</sub> saturated water (CO<sub>2</sub>), with ammonium acetate and EDTA (AAE10) or with calcium chloride (CC). During the extraction, water-soluble compounds are dissolved, lime is decomposed by acids, cations are liberated by ion exchange with the extracting agent or with dissolved calcium and additionally, there are reactions taking place during the filtration. Which of these processes dominates, depends on element, extracting agent and lime content of the soils.

Only H<sub>2</sub>O10-K and CO<sub>2</sub>-K as well as CC-Mg and AAE10-Mg of lime-free soils are each based on the same reaction types. Therefore, they are correlated which may allow acceptable conversions of one result into the other.

At individual locations AAE10-K and CO<sub>2</sub>-K were correlated, but the extrapolation to CO<sub>2</sub>-K = 0 yielded AAE10-K values varying between 6 and 250 mg/kg. This corresponds to potassium, which is not extracted with the CO<sub>2</sub> method. Its proportion depends on the different cation exchange characteristics of the soil clay fractions.

Since the CO<sub>2</sub>-K and H<sub>2</sub>O10-K values expressed as mg/kg depend on the arbitrarily defined ratio of soil to extracting agent, they represent no total content of a soluble soil K fraction, but serve as a measure of the K availability in the soils.

**Key words:** soil, extraction, analysis, potassium, magnesium, calcium, lime