

# Die Düngerbemessung mittels CO<sub>2</sub>-Methode im Labortest

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

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



Winterweizen im Versuch «Altwy». Düngung von links: 0/3, 3/3, 5/3 der Norm. (Foto: ART)

## Einleitung

Vom Phosphor (P) in den Böden steht nur ein kleiner Teil den Pflanzen für das Wachstum zur Verfügung. Dieser Teil bildet die Basis für eine ökologisch sinnvolle Düngung, ist aber nicht a priori bestimmbar. Deshalb existieren verschiedenste Methoden für die Abschätzung des pflanzenverfügbaren Phosphors, leider oft mit widersprüchlichen Resultaten. Viele dieser Methoden werden seit langem empirisch angewendet und scheinen sich bewährt zu haben. Häufig fehlt aber die wissenschaftliche Begründung, wieso eine Methode das Potential hat, die «richtige» zu sein.

Ziel dieser Arbeit ist es, für eine der schweizerischen Methoden, der Extraktion des Bodens mit CO<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser, diesen Zusammenhang analytisch-chemisch

zu untersuchen. Einige Aspekte werden mit der AAE10-Extraktion (Ammoniumacetat und EDTA) verglichen. Die Extraktion mit reinem Wasser (H<sub>2</sub>O<sub>10</sub>) wird hier nicht behandelt, da die Resultate zu stark abhängig vom eingesetzten Filterpapier sind (Stünzi 2006a, 2007, 2007a).

### Konventionsmethode

Die Methoden zur Bodenanalyse sind Konventionsmethoden, für die das Vorgehen schon vor Jahrzehnten definiert wurde. So wird zur Quantifizierung des Phosphors eine Farbreaktion verwendet, die Orthophosphat und hydrolysierbare Polyphosphate erfasst, wobei Orthophosphat bei der CO<sub>2</sub>-Methode einen variablen Anteil von 18 – 98 % ausmacht und der nicht erfasste gelöste organische Phosphor bis 500 % (Stünzi 2006a). Zusätzlich wird das Resultat auch durch verschiedene

Prozesse während der Filtration, welche länger dauert als die Extraktion, beeinflusst (Stünzi 2007).

Trotz diesen Limitierungen wurden in dieser Arbeit die Referenzmethoden angewendet, um deren Eigenschaften besser zu verstehen.

## Material und Methoden

Die Analysenmethoden sind in den schweizerischen Referenzmethoden (Agroscope 2010) beschrieben und wurden von Stünzi (2007) charakterisiert.

Die Bodenproben stammen aus der Ringanalyse 2008 für ÖLN-Bodenlabors (N=15), ART-Standardproben (5) und zwei Düngeversuchen vor ART (27). Teilweise wurden die Resultate ergänzt mit solchen von früheren Arbeiten. Zusätzlich standen Körnungsanalysen, Humusgehalte, AAE10- und H2O10-Gehalte zur Verfügung, konnten aber nicht mit beobachteten Phänomenen korreliert werden.

### Prinzipielles zur CO<sub>2</sub>-Methode

Eine getrocknete Bodenprobe wird mit der 2,5-fachen Menge an CO<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser während einer Stunde geschüttelt (Extraktion 1:2,5). Dabei bewirkt das CO<sub>2</sub> eine Ansäuerung, die viele Verbindungen löslicher macht.

Der Extrakt wird durch einen Papierfilter vollständig filtriert, was je nach Probe bis zu drei Stunden dauert. Im Filtrat werden Phosphor fotometrisch mit der Molybdänblau-Methode und Kalium mittels Emissionsspektrometrie gemessen und als «Testzahl» angegeben (Testzahl 1 = 0,062 mg P respektive 3,321 mg K pro Liter Extrakt). Zusätzlich wurden in dieser Arbeit auch Mg und Ca im CO<sub>2</sub>-Extrakt mit Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt.

Im CO<sub>2</sub>-Extrakt ist die molare Ca-Konzentration um einen Faktor von 7 bis 2467 (Median 201, N=88) höher als jene von Phosphor. Wegen diesem Überschuss spielt die Filtration eine gewichtige Rolle in der CO<sub>2</sub>-Methode: Weil bei der Filtration CO<sub>2</sub> entweicht, erhöht sich der pH-Wert um bis zu einer Einheit. Dies bewirkt, dass Calciumphosphate während der Filtration weniger löslich werden und ausfallen. In einer reinen, gesättigten Lösung von Ca<sup>2+</sup> und Phosphat in Gegenwart von Apatit (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH) würde sich die freie PO<sub>4</sub>-Konzentration durch die pH-Erhöhung während der Filtration um einen Faktor 142 verkleinern!

## Resultate

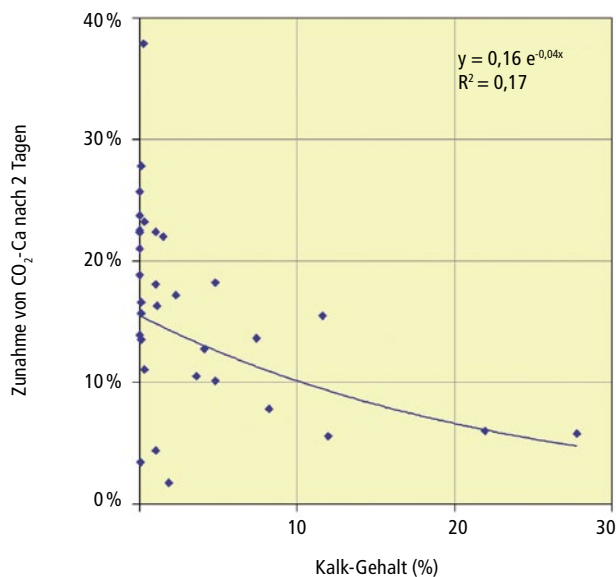
### Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit

Unter den Bedingungen der CO<sub>2</sub>-Extraktion kann sich höchstens so viel Kalk lösen, wie einem Gehalt von 0,2 % im Boden entspricht (60 mg). Eine solche Zugabe von >

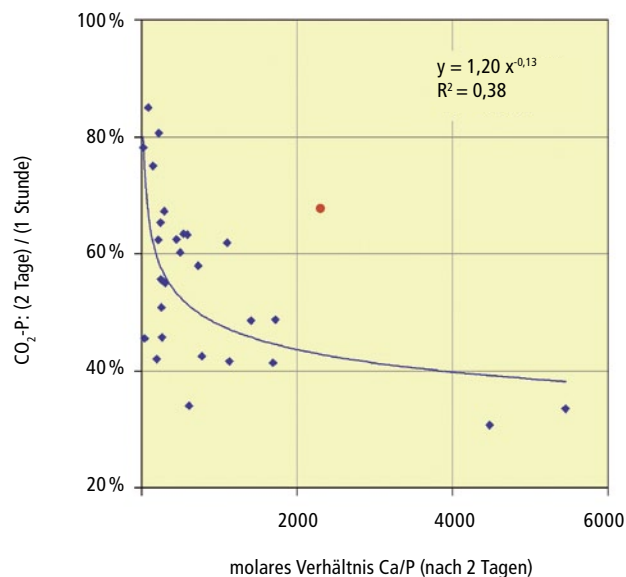
**Zusammenfassung** Für die Abschätzung der Düngerbemessung von Phosphor und Kalium ist die Extraktion mit CO<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser eine der schweizerischen Referenzmethoden. Laborexperimente zeigen, dass die Wechselwirkung von CO<sub>2</sub>, Calcium, Phosphat und den schwerlöslichen Calcium-Phosphaten sowie Kalk eine wesentliche Rolle spielt. Da auch die Bodenluft erhöhte CO<sub>2</sub>-Gehalte aufweist, beeinflussen diese Lösungsgleichgewichte auch auf dem Feld die unmittelbare Pflanzenverfügbarkeit von P.

Wird eine Bodenprobe mehrfach mit CO<sub>2</sub>-Wasser extrahiert, so enthält der Extrakt immer ähnliche P-Konzentrationen. Dies widerspiegelt die Verhältnisse auf dem Feld: Ein Boden kann die Pflanzen über längere Zeit mit P versorgen, auch wenn er periodisch austrocknet oder vernässt. Ebenso zeigt die Homöostase der Böden bei der CO<sub>2</sub>-Methode, wieso sich erst jahrelange Über- oder Unterdüngung auf die P-Versorgung der Pflanzen auswirkt. Auch CO<sub>2</sub>-K nimmt bei sequenziellen Extraktionen nur graduell ab. Somit gibt die CO<sub>2</sub>-Methode eine gute Näherung für das unmittelbar pflanzenverfügbare P und K.

Die Resultate der sequenziellen Extraktionen mit Ammoniumacetat-EDTA («AAE10») sind zwar reproduzierbar aber probenspezifisch so unterschiedlich, dass aus chemischer Sicht kein direkter Zusammenhang mit der Pflanzenverfügbarkeit hergeleitet werden kann.



**Abb. 1** | Zunahme von CO<sub>2</sub>-Ca bei Verlängerung der Extraktionsdauer auf zwei Tage in Abhängigkeit des Kalkgehalts.



**Abb. 2** | CO<sub>2</sub>-P nach zweitägiger verglichen mit einstündiger Extraktion in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses Ca/P nach zwei Tagen (100 % = keine Abhängigkeit von der Extraktionsdauer).

Kalk vor der Extraktion reduziert das CO<sub>2</sub>-P von kalkfreien Böden auf weniger als die Hälfte. Die Löslichkeit von Calciumphosphaten wird herabgesetzt, weil die Auflösung von Kalk nicht nur Ca<sup>2+</sup> liefert, sondern auch den pH-Wert um etwa 0,5 Einheiten erhöht. Grössere Kalkzugaben haben keine wesentliche zusätzliche Wirkung (Stünzi 2006a).

Die Lösungsgeschwindigkeit ist abhängig vom Überschuss an Kalk: Werden 300 mg reiner, gemahlener Kalk anstelle einer Probe eingesetzt, so ist die Sättigung nach einer Stunde erreicht. Legt man nur 60 mg Kalk vor, so lösen sich während der normalen Extraktionsdauer nur 60 %, nach 2 Tagen 90 %. Werden reale Böden länger extrahiert (zwei Tage), so wird ebenfalls mehr Ca freigesetzt (16 ± 8 %, N=32). Dieser Effekt ist kleiner bei Böden mit viel Kalk (Abb. 1), weil die Sättigung schon während der normalen Extraktionszeit weitgehend erreicht wird. Weitere langsame Lösungsreaktionen bewirken, dass das CO<sub>2</sub>-Ca auch bei kalkfreien Böden mit längerer Extraktionszeit zunimmt.

CO<sub>2</sub>-P ist nach nur halbstündiger Extraktion gleich gross und nach zweitägiger Extraktion viel kleiner als nach einer Stunde (54 ± 14 %, N=36). Dies zeigt, dass sich ein Teil vom P schnell löst und dann wegen der langsam zunehmenden Ca-Konzentration als Calciumphosphat ausfällt.

Das zusätzliche Ausfallen von Calciumphosphat wegen der pH-Erhöhung während der Filtration wird vor allem bei grossem Überschuss von Ca<sup>2+</sup> über Phosphat eintreten und verkleinert das CO<sub>2</sub>-P (Abb. 2). Der «Aus-

reisser» in Abbildung 2 weist einen ungewöhnlich hohen Gehalt an leicht löslichem Ca auf (H2O10-Ca = 1150 mg/kg) auf. Dies deutet auf die Anwesenheit eines natürlichen Ca-Komplexbildners, der die Ausfällung von Calciumphosphat vermindert.

Im filtrierten Extrakt kann restliches CO<sub>2</sub> entweichen. Die langsame weitere Ausfällung von Calciumphosphaten bewirkt, dass die Extrakte bezüglich P nicht stabil sind.

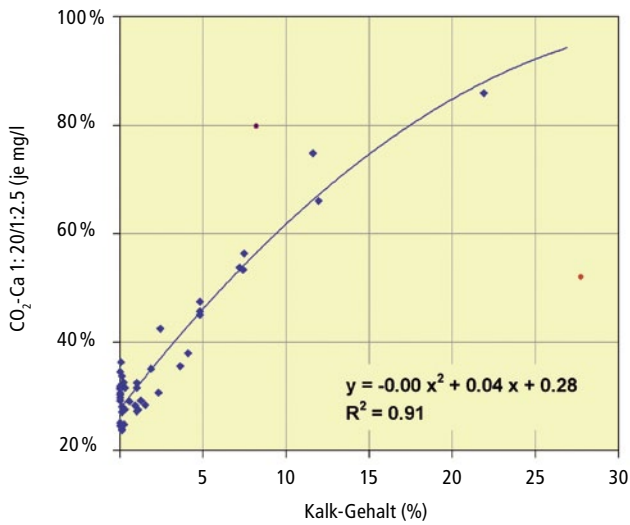
Da es keine langsam löslichen K-Verbindungen gibt, nimmt CO<sub>2</sub>-K bei der Verlängerung der Extraktion nur um 3 ± 4 % (N=32) zu.

### Ca-Formen und Extraktionsverhältnis

Calcium kann in Böden in löslicher Form vorliegen, an Tonmineralien gebunden (austauschbar) sowie schwerlöslich als Kalk oder Calciumphosphat. Die unterschiedlichen Fraktionen zeigen sich, wenn Extraktionen im Verhältnis 1:20 mit dem üblichen Verhältnis 1:2,5 verglichen werden:

Wenn Ca nur in leicht löslicher Form vorliegt, dann muss die Ca-Konzentration im 1:20-Extrakt auf 12,5% sinken. Wenn andererseits Ca nur als Kalk im Überschuss vorliegt und sich das Lösungsgleichgewicht während der Extraktionszeit einstellt, bleibt die Ca-Konzentration unabhängig vom Extraktionsverhältnis. In der Realität (Abb. 3) sinkt die Ca-Konzentration im 1:20-Extrakt von kalkfreien Böden auf 29 ± 4 % (N=20), weil der pH-Wert dank grösserem Überschuss an CO<sub>2</sub> tiefer ist und damit austauschbares Ca<sup>2+</sup> freigesetzt werden kann.





**Abb. 3 |** Die CO<sub>2</sub>-Ca-Konzentration in 1:20 Extraktionen verglichen mit 1:2,5 in Abhängigkeit des Kalkgehalts (100% = gleiche Ca-Konzentrationen in den 1:20 und 1:2,5-Extrakten).

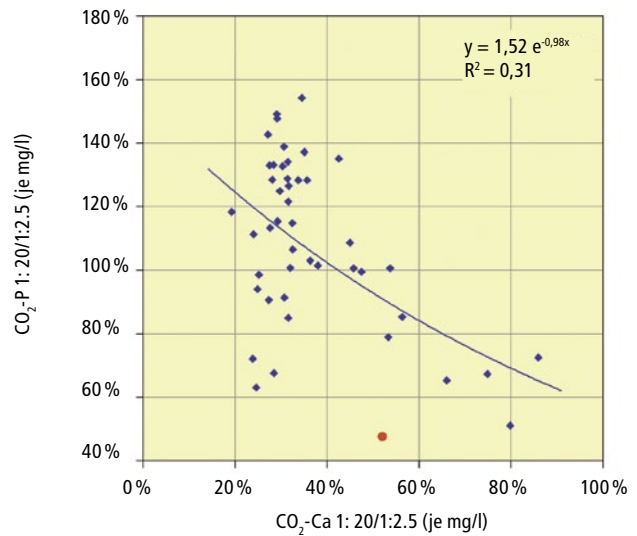
Bei kalkhaltigen Böden wird der Grenzfall «100%», d.h. gleiche Ca-Konzentration in 1:2,5- und 1:20-Extrakten, nur annähernd erreicht (Abb. 3). Auch hier sind die «Ausreisser» interessant: Bei der Probe rechts ist CO<sub>2</sub>-Ca im 1:20-Extrakt kleiner als erwartet, weil der hohe Anteil an leicht löslichem Ca (H<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Ca = 740 mg/kg) verdünnt wird. Bei jener Probe, die über der Regressionslinie liegt, dominiert das hohe CO<sub>2</sub>-P (Testzahl 160): Da dessen Konzentration im 1:20-Extrakt auf die Hälfte reduziert ist, kann mehr Ca in Lösung bleiben.

Bei Extraktionen 1:20 statt 1:2,5 sinkt auch die Konzentration von CO<sub>2</sub>-K auf 41 ± 9 % (N=71) (siehe auch Stünzi 2007). Bei Böden mit viel CO<sub>2</sub>-K nimmt die K-Konzentration stärker ab, weil ein grösserer Anteil des Kaliums leicht löslich ist, also bereits mit 1:2,5 gelöst und beim weiteren Extraktionsverhältnis nur noch verdünnt wird.

Die P-Konzentration im CO<sub>2</sub>-Extrakt ist durchschnittlich um 7 ± 28 % (N=47) grösser, wenn achtmal weniger Boden eingewogen wird. (Umgerechnet auf Bodengehalte in mg/kg wären die Werte bei 1:20-Extraktionen 8,5-mal höher als bei 1:2,5!) Je mehr sich die Ca-Konzentration beim weiteren Extraktionsverhältnis verkleinert, desto mehr Phosphat kann in Lösung bleiben (Abb. 4).

### Löslichkeit von P-total

Unter den Bedingungen der CO<sub>2</sub>-Extraktion löst sich nur ein minimaler Teil (Median 0,1%) des total vorhandenen P in Böden. Nur bei Böden mit einem sehr tiefen Ca-Überschuss kann sich ein grösserer Anteil von P-total lösen (Abb. 5). In diesen Proben nimmt die P-Konzentra-



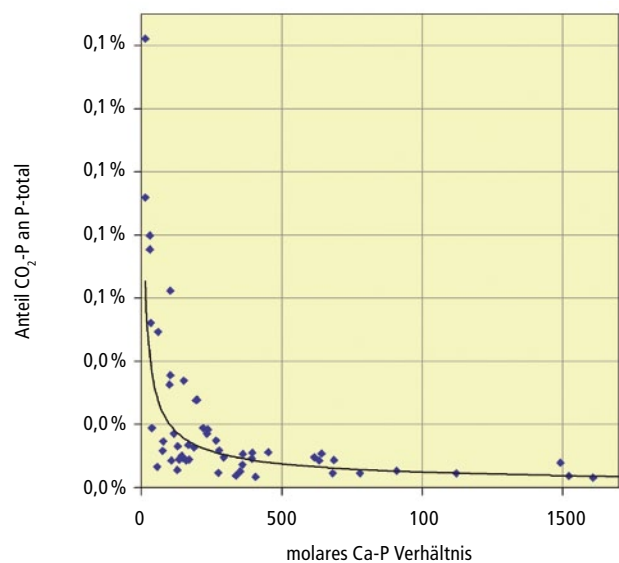
**Abb. 4 |** Die gegenseitige Abhängigkeit der relativen P- und Ca-Konzentration im 1:20- statt 1:2,5-Extrakt.

tion beim Erweitern des Extraktionsverhältnisses auf 1:20 deutlich ab, wie für einen «normalen» Lösungsvorgang erwartet.

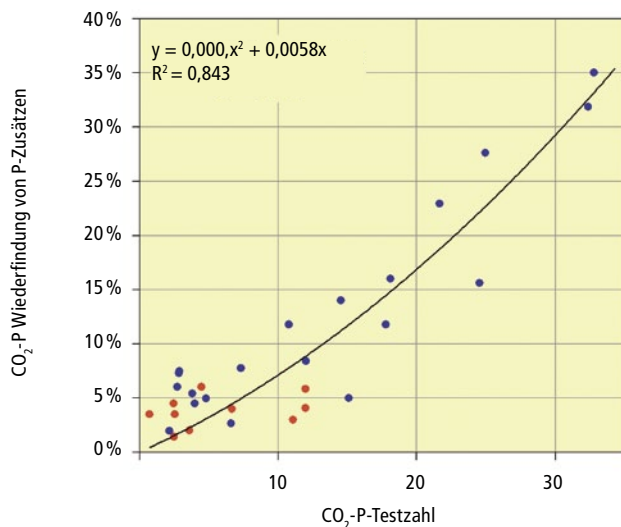
### Wiederfindung von Phosphat

Gibt man Phosphat unmittelbar vor der CO<sub>2</sub>-Extraktion zu einer Bodenprobe, so ist die Wiederfindung des P-Zusatzes im Extrakt umso kleiner je tiefer die CO<sub>2</sub>-P-Testzahl einer Probe ist (Abb. 6, siehe auch Stünzi, 2006a).

Die verwendeten P-Zugaben entsprechen einer Düngung mit bis zu 100 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha. Diese grosse Menge – für viele Kulturen mehr als eine Normdüngung – wird wäh-



**Abb. 5 |** Die relative Löslichkeit von P-total in Abhängigkeit des Ca-Überschusses, ausgedrückt als molares Ca/P-Verhältnis.



**Abb. 6** | Die prozentuale Wiederfindung von Phosphat in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-P-Testzahl. Rote Punkte: Proben mit Ca/P > 300.

rend der kurzen Zeit der Extraktion weitgehend fixiert, besonders bei Böden, deren Nährstoffzustand bezüglich P als arm bis mässig beurteilt wird. Diese Böden sind demnach nicht arm an Phosphor, sondern fixieren es gut!

Ein Grund ist wiederum der Überschuss an Ca bezüglich P. Bei Proben mit grossem Ca-Überschuss (rot in Abb. 6) fällt der grösste Teil des P-Zusatzes als unlösliches Ca-Phosphat aus und auch die P-Testzahlen sind klein.

#### Wiederfindung von Hyperphosphat

CO<sub>2</sub>-gesättigtes Wasser löst Hyperphosphat langsam: Mengen, die ungefähr einer P-Testzahl 100 entsprechen, werden in der normalen Extraktionsdauer (1 Std) zu 20% gelöst, nach vier Tagen zu 40%. Gibt man dieselbe Menge vor der Extraktion zu Bodenproben, so ist die Wiederfindung Null, auch bei kalkfreien Proben, weil CO<sub>2</sub>-Extrakte immer Calcium enthalten, welches die Löslichkeit von Phosphat herabsetzt. Die schlechte Löslichkeit von Apatit zeigt, dass die oben diskutierten Wirkungen von Ca<sup>2+</sup> nicht auf der unterschiedlichen Auflösung von Calciumphosphaten beruhen, sondern auf deren Ausfällung.

Bei der AAE10-Extraktion von kalkfreien Böden löst sich langsam ein Teil des Hyperphosphats, bei zunehmendem Kalkgehalt verschwindet dieser Anteil.

**Tab. 1** | Prozentualer Vergleich der Resultate der sequenziellen Extraktionen mit der jeweils vorheriger Extraktion

	Extraktion	Mittelwert	Standard-abw.	grösster Wert	kleinster Wert	Anzahl
CO <sub>2</sub> -P	2/1	76%	±18%	120%	32%	50
	3/2	93%	±7%	106%	78%	50
	4/3	96%	±5%	108%	86%	29
CO <sub>2</sub> -K	2/1	69%	±7%	82%	39%	47
	3/2	84%	±8%	95%	58%	47
	4/3	88%	±8%	99%	67%	29
CO <sub>2</sub> -Ca	2/1	65%	±17%	101%	45%	33
	3/2	86%	±11%	101%	69%	29
	4/3	86%	±9%	104%	70%	28
CO <sub>2</sub> -Mg	2/1	61%	±11%	82%	41%	33
	3/2	79%	±7%	90%	64%	29
	4/3	86%	±7%	108%	76%	28
AAE10-P	2/1	99%	±52%	306%	31%	38
	3/2	72%	±21%	116%	25%	38
AAE10-K	2/1	3%	±1%	6%	1%	38
AAE10-Ca	2/1	14%	±7%	35%	5%	36
	3/2	37%	±15%	84%	12%	36
AAE10-Mg	2/1	68%	±64%	214%	7%	36
	3/2	57%	±36%	175%	20%	36

### Sequenzielle CO<sub>2</sub>-Extraktion

Die P-Homöostase wurde detaillierter studiert, indem Bodenproben nacheinander mehrfach extrahiert wurden. Dabei liess man den Filter nach der Filtration über Nacht trocknen, entnahm daraus die extrahierte Bodenprobe und extrahierte sie nochmals. Dies wurde bis zu drei Mal wiederholt. Die Resultate der sequenziellen Extraktionen waren ebenso gut reproduzierbar wie jene der «normalen» ersten Extraktion. Die probenspezifischen prozentualen Veränderungen der CO<sub>2</sub>-P-Werte bei den sequenziellen Extraktionen waren zeitlich stabil, obschon die normalen CO<sub>2</sub>-P-Testzahlen beim verwendeten Probenstet nach einem Jahr um durchschnittlich 26 ± 12 % höher lagen.

Die Tabelle 1 zeigt, dass bei der zweiten Extraktion immer noch viel P extrahiert wird. Bei den weiteren Extraktionen derselben Probe änderten sich die CO<sub>2</sub>-P-Werte nicht mehr signifikant, auch nicht bei denjenigen Böden, deren CO<sub>2</sub>-P bei der zweiten Extraktion deutlich tiefer war als bei der ersten. In diesen Fällen wurde das leicht lösliche Ca mit dem ersten Extrakt entfernt und beeinflusst bei den folgenden sequenziellen Extraktionen die Löslichkeit von Phosphat nicht mehr. Bei keiner Probe trat eine Erschöpfung der P-Nachlieferung ein.

Die Abnahme von CO<sub>2</sub>-P bei der 2. Extraktion korreliert nur schwach mit jener bei Verkleinerung der Einwaage oder bei Verlängerung der Extraktion (je R<sup>2</sup>=0,2). Die grundlegenden Reaktionen sind zwar ähnlich, aber den bei sequenziellen Extraktionen werden lösliche P-Formen und Ca<sup>2+</sup> aus dem System entfernt. Die beste Korrelation (Abb. 7) zeigt sich wieder mit dem Ca/P-Überschuss, wenn man die Werte für die 2. Extraktion verwendet. (Bei der 1. Extraktion bewirken Ca-komplexierende Verbindungen vereinzelt verhältnismässig zu hohe Werte.) Bei hohem Überschuss an Ca fallen Calciumphosphate aus, die bei der nächsten Extraktion kaum mehr gelöst werden.

CO<sub>2</sub>-K nimmt mit jeder folgenden sequenziellen Extraktion etwas ab, einer fortschreitenden Auslaugung des Bodens entsprechend (Tab. 1). Das Verhalten ist für alle Böden ähnlich, nur ist die prozentuale Abnahme tendenziell umso stärker, je grösser CO<sub>2</sub>-K ist (R<sup>2</sup> = 0,44 für die 2. Extraktion). Die Korrelation dieser Abnahme mit jener beim Erweitern des Extraktionsverhältnisses (R<sup>2</sup> = 0,39) bestätigt, dass Böden mit grossem CO<sub>2</sub>-K einen höheren Anteil von leicht löslichem K enthalten, der bei sequenziellen Extraktionen dem System entzogen wird.

Ebenso ist Ca in kalkfreien Böden löslich, weshalb die 2. Extraktion deutlich tiefere Werte gibt (53 ± 4 %). Auch einige kalkhaltige Böden weisen leichtlösliches Ca<sup>2+</sup> auf, das sich bei der ersten Extraktion löst. Bei allen Böden mit >2,5% Kalk bleibt CO<sub>2</sub>-Ca bei den

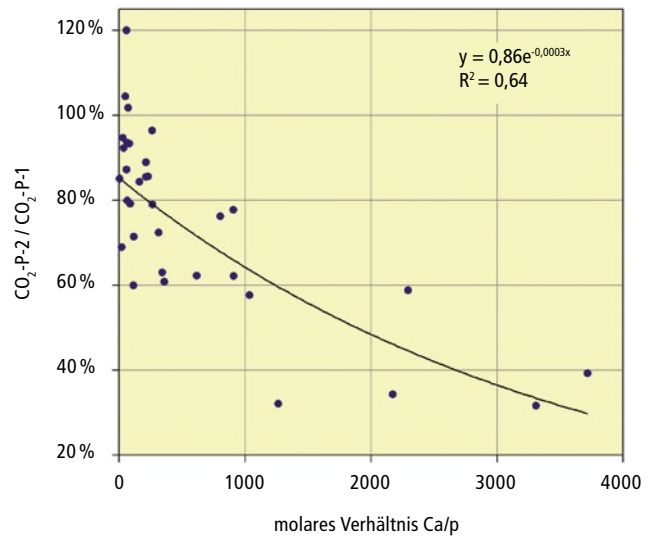


Abb. 7 | Die Veränderung von CO<sub>2</sub>-P von der 1. zur 2. Extraktion, als Funktion des molaren Verhältnisses Ca/P im zweiten CO<sub>2</sub>-Extrakt.

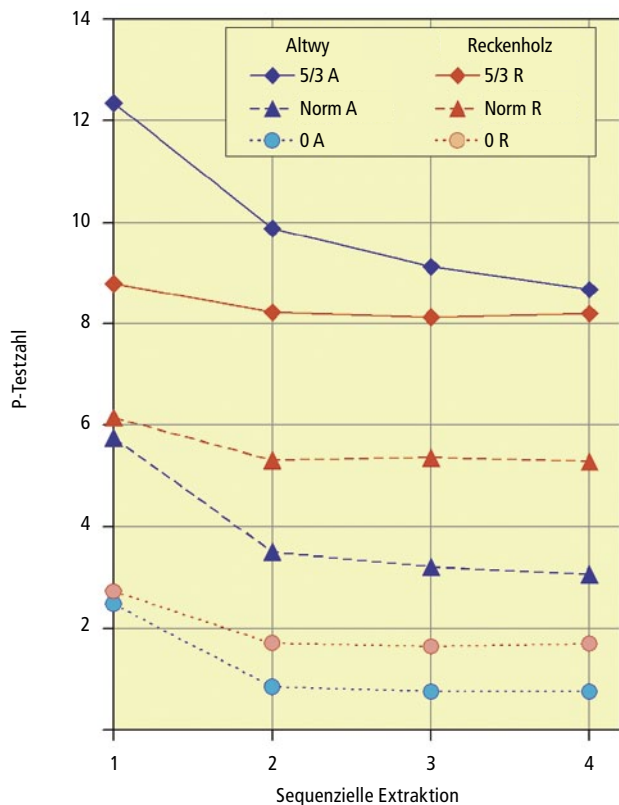
sequenziellen Extraktionen beinahe konstant (567 ± 67 mg Ca/L, 10 Proben je 2. bis 4. Extraktion), da nur noch Kalk bis nahe der Sättigung (800 mg Ca/kg) gelöst wird. Bei CO<sub>2</sub>-Mg sind die prozentualen Änderungen bei den sequenziellen Extraktionen ähnlich wie jene von CO<sub>2</sub>-Ca (96 ± 9%)

Im Gegensatz dazu geben sequenzielle Extraktionen mit AAE10 zwar reproduzierbare Resultate für P, aber bei der 2. Extraktion erhält man probenspezifisch völlig unterschiedliche Veränderungen, von 31-306 %. Auch AAE10-Mg verhält sich bei den sequenziellen Extraktionen uneinheitlich. Vom extrahierbaren K wird der grösste Teil bereits bei der ersten Extraktion gelöst; ab der zweiten sequenziellen Extraktion wird fast kein K mehr extrahiert. Ebenso löst AAE10 einen grossen Teil des Kalks (bis 25%), so dass bei der 2. Extraktion nicht mehr viel AAE10-Ca übrig bleibt.

### Sequenzielle Extraktion bei Düngungsversuchen

Ein Teil der untersuchten Proben stammt aus zwei langjährigen P-Düngungsversuchen der Region Zürich: «Altwy» auf leichtem Boden (20% Ton, 0,1–12% Kalk) und «Reckenholz» auf schwerem Boden (40% Ton, ≤0,3% Kalk). In beiden Versuchen folgen CO<sub>2</sub>-P-Testzahl, Pflanzengehalte und P-Entzüge der Düngung mit Superphosphat (Flisch 2010).

Im Versuch «Altwy» fällt CO<sub>2</sub>-P in den sequenziellen Extraktionen deutlicher ab als im Versuch «Reckenholz». Dies widerspiegelt im Labor die agronomische Erfah- ➤



**Abb. 8** | CO<sub>2</sub>-P bei sequenziellen Extraktionen an Proben aus zwei P Düngungsversuchen Altwy (A) und Reckenholz (R). 0 = ungedüngt, «norm» = P-Normdüngung, «5/3» = P-Düngung mit 5/3 der Norm. P in Form von Superphosphat. Je vier Feldwiederholungen.

rung, dass leichte Böden bei gleicher P-Testzahl eine höhere Düngung benötigen, um die Pflanzen über die Vegetationsperiode zu ernähren (Tabelle 11, in Agroscope 2009).

Die sequenziellen Extraktionen sind auch in Einklang mit der beschriebenen Ca-P-Wechselwirkung: Beim Versuch «Reckenholz» wird der wenige Kalk bei der 1. Extraktion gelöst. Deshalb sinkt CO<sub>2</sub>-Ca bei der 2. Extraktion auf 56%, was eine kleinere Abnahme von CO<sub>2</sub>-P als bei «Altwy» zur Folge hat. Da Ca bei den folgenden Extraktionen weiter abnimmt (auf 36 %), bleibt P konstant. Im Gegensatz dazu nehmen die CO<sub>2</sub>-Ca-Werte beim Versuch «Altwy» bei der 2. Extraktion nur wenig ab (75 %) und bleiben dann konstant (Abb. 8).

## Schlussfolgerungen

Die Experimente mit der CO<sub>2</sub>-Extraktionsmethode zeigen die dominierende Rolle des PO<sub>4</sub>/Ca-Gleichgewichts, d.h. die Extrakte sind bezüglich PO<sub>4</sub> gesättigt und enthalten ungelöstes Ca-Phosphat in Anwesenheit von überschüssigem Ca<sup>2+</sup>. Diese Lösungsgleichgewichte sind auch auf dem Feld gültig und beeinflussen die Pflanzenverfügbarkeit von P. Da auch die Bodenluft CO<sub>2</sub>-Gehalte bis 5% aufweist, simuliert die Extraktion mit CO<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser das Bodenwasser und die darin ablaufenden chemischen Prozesse.

Wird eine Bodenprobe mehrfach mit CO<sub>2</sub>-Wasser extrahiert, so enthält der Extrakt immer ähnliche P-Konzentrationen. Dies widerspiegelt die Verhältnisse auf dem Feld: Ein Boden kann die Pflanzen über längere Zeit mit P versorgen, auch wenn er periodisch austrocknet oder vernässt. Die für die CO<sub>2</sub>-Methode gefundene Homöostase des Bodens ist eine gute Näherung des pflanzenverfügbaren P, da sich bei normal versorgten Parzellen erst jahrelange Über- oder Unterdüngung auf die P-Versorgung der Pflanzen auswirkt.

Die Begrenzung durch das Ca-Phosphat-Löslichkeitsprodukt erklärt auch die geringe Mobilität von Phosphat im Boden, da die wässrige Phase in der Regel gesättigt ist. Dies gilt aber nicht mehr im Fall von Abschwemmung und Eintrag in Oberflächengewässer, da das Löslichkeitsprodukt durch die starke Verdünnung unterschritten und damit P freigesetzt wird.

CO<sub>2</sub>-K verhält sich gegenüber Änderungen der Extraktionsbedingungen sehr homogen und nimmt bei sequenzieller CO<sub>2</sub>-Extraktion nur graduell ab. CO<sub>2</sub>-K und -P geben aus chemischer Sicht eine geeignete Abschätzung für die Pflanzenverfügbarkeit und die P- und K-Düngungsbemessung.

Jedoch bestätigen die sequenziellen Extraktionen, dass weder CO<sub>2</sub>-P noch CO<sub>2</sub>-K etwas über die Gehalte des Bodens (mg/kg oder kg/ha) aussagen. Wegen dem Überschuss an Ca ist die Phosphat-Aufnahmekapazität (Fixierung) des Bodens viel grösser als die extrahierte Menge.

Die sequenziellen Extraktionen mit AAE10 bestätigen die bisherigen Resultate (Stünzi 2006b, 2007), dass aus chemischer Sicht kein direkter Zusammenhang mit der Pflanzenverfügbarkeit hergeleitet werden kann. Eine P-Reserve in Form von Rohphosphat wird je nach Kalkgehalt teilweise bis gar nicht erfasst. Somit lässt auch die AAE10-Methode keine zuverlässigen Schlüsse auf P- und K-Gehalte des Bodens (mg/kg oder kg/ha) zu. ■

**Riassunto****Determinazione dei tenori dei concimi mediante il metodo CO<sub>2</sub> in test di laboratorio**

La cessione con acqua satura di CO<sub>2</sub> è uno dei metodi di riferimento svizzeri per la determinazione dei tenori in fosforo e potassio dei concimi. Esperimenti di laboratorio hanno evidenziato che l'interazione tra CO<sub>2</sub>, calcio, fosfato, fosfati di calcio difficilmente solubili e calce svolge un ruolo sostanziale. Considerato che pure l'aria tellurica presenta tenori elevati di CO<sub>2</sub>, l'equilibrio fra gli elementi influenza anche sul campo la disponibilità immediata di P per le piante.

Se un campione di suolo è sottoposto a più riprese a un test di cessione con acqua satura di CO<sub>2</sub>, l'estratto contiene sempre concentrazioni di P simili. Ciò rispecchia le condizioni sul terreno: un suolo è in grado di approvvigionare le piante con P per un periodo di tempo prolungato anche se a cadenza periodica secca completamente o è intriso d'acqua. L'omeostasi del suolo considerata per il metodo CO<sub>2</sub> spiega come mai una concimazione eccessiva o insufficiente ha ripercussioni sull'approvvigionamento in P delle piante soltanto dopo anni. Nelle estrazioni sequenziali anche il CO<sub>2</sub>-K diminuisce soltanto gradualmente. Il metodo CO<sub>2</sub> fornisce pertanto una buona approssimazione per quanto concerne il P e il K immediatamente disponibili per le piante. I risultati delle estrazioni sequenziali con acetato d'ammonio EDTA («AAE10») sono riproducibili, ma tuttavia così diversi da un campione all'altro che dal profilo chimico non è possibile individuare una correlazione diretta con la disponibilità per le piante.

**Literatur**

- Agroscope ACW & ART 2009. GRUDAF 2009, Grundlagen für die Düngung im Acker- und Futterbau. *Agrarforschung* 16 (2), 27.
- Agroscope ART, ACW, 2010. Schweizerische Referenzmethoden der landw. Forschungsanstalten, Band 1.
- Flisch R., 2010. Persönliche Mitteilung.
- 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.

**Summary****Analytical Studies of the CO<sub>2</sub> Soil Test for P and K Fertilization**

Extraction of soils with CO<sub>2</sub>-saturated water is one of the Swiss reference methods for phosphorus and potassium fertilizer recommendations. Laboratory experiments show that a significant role is played by interactions between CO<sub>2</sub>, calcium, phosphate, the only slightly soluble calcium phosphates and lime. Since soil air exhibits increased CO<sub>2</sub> content, these solution equilibria also influence the immediate plant-availability of P in the field. If a soil sample is extracted repeatedly with CO<sub>2</sub> water, the extract will always contain similar P concentrations. This reflects the conditions in the field: a soil can supply plants with P over a fairly long period, even if it periodically dries out or becomes waterlogged. The homeostasis of soils as shown in the CO<sub>2</sub> method explains why it takes years of over- or underfertilization for the P supply of the plants to be affected. CO<sub>2</sub>-K also decreases only gradually during sequential extractions. Consequently, the CO<sub>2</sub> method yields a good approximation of the readily plant-available P and K. Although reproducible, the results of the sequential extractions with ammoniumacetate and EDTA («AAE10») are so different from soil to soil that no direct connection with plant availability can be deduced from a chemical perspective.

**Key words:** soil analysis, fertilizer recommendation, extraction, CO<sub>2</sub> saturated water, phosphate calcium equilibria.

- Stünzi H., 2007. Bodenuntersuchungsmethoden für K, Mg und Ca im Vergleich. *Agrarforschung* 14 (8), 358–363.
- Stünzi H., 2007a. H2O10 Methodenänderung: Testresultate 2007, Newsletter 1/2007 der Arbeitsgruppe BDS, Boden-, Dünger- und Schadstoffanalytik (AG2) der Koordinationsgruppe Boden und Düngung (KBD), Seiten 2–11. Zugang: <http://www.agroscope.admin.ch/analytische-chemie/00668/>.