

Extraktion von P, K und Mg mit Wasser (1:10)

Version 4.1 (2020)

Code der Referenzmethode	H2O10-Ex		Mögliche Einsatzbereiche
Einsatzbereich	Düngeberatung	Ackerkulturen und Grasland	
		Gemüsebau (Freiland / Gewächshaus)	x
		Weinbau, Obstbau, Beerenanbau, Gewürz- und Medizinalpflanzen	x
	Standortcharakterisierung		
	Schadstoffbeurteilung		
	Recyclingdünger	Kompost	
		Gärgut fest	
		Gärgut flüssig	
		Klärschlamm	
	Hofdünger	Mist	
		Gülle	
	Mineraldünger		
	Pflanzenkohle		
	Forschungsmethoden		
Rechtliche Grundlagen / Vollzugshilfen	Messung von Nährstoffgehalten für den ökologischen Leistungsnachweis (ÖLN) laut der Direktzahlungsverordnung (DZV, Anhang 1, Ziffer 2) und für Düngeberatung laut den Grundlagen für die Düngung landwirtschaftlicher Kulturen in der Schweiz (GRUD).		
Zulassungskriterien für Labors	Die Grenzen des Ringversuches PEP (WEPAL) werden eingehalten. Jährlich wird eine aktuelle Liste der für den ökologischen Leistungsnachweis zugelassenen und für Bodenuntersuchungen zur Düngeberatung empfohlenen Labors auf den Internetseiten von Agroscope und BLW publiziert.		
Analysenprogramm	Probennahme	AF-PN	
	Probenaufbereitung	AF-OW-PA	
	Aufschluss	H2O10-Ex	
	Messung	H2O10-P, H2O10-K, Mg	

Konzentrations- / Messbereich	
Angabe der Ergebnisse	
Äquivalente Methoden	
Sicherheit / Umwelt	Keine besonderen Massnahmen



Extraktion von P, K und Mg mit Wasser (1:10)

1. Prinzip

Mit der Wasserextraktion wird die Versorgung des Bodens mit leicht löslichem, den Pflanzen unmittelbar zur Verfügung stehenden, P, K, Mg und Ca untersucht.

Die Nährstoffe werden aus der Bodenprobe mit Wasser im Verhältnis 1:10 unter Schütteln während einer Stunde extrahiert und im filtrierten Extrakt bestimmt.

2. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Waage (0.1 g Teilung).
- (B) Kunststoff-Flaschen mit Schraubverschluss.
- (C) Schüttelmaschine:
Lineare Längsschüttelmaschine, Amplitude (Hub) 50 mm, 120 Bewegungen/min.
Flaschen längs in Schüttelrichtung liegend.
- (D) Trichter (Ø 100 mm).
- (E) Faltenfilter Ø 185 mm „geeignet für die Bodenanalytik“. 50 ml einer neutralen 0.0125 M CaCl_2 -Lösung müssen nach dem Durchlauf einen pH von 4.1-4.5 aufweisen.
- (F) Erlenmeyerkolben, 250 ml, oder Becher (ca. 200 ml)

Reagenzien

- (1) Demineralisiertes Wasser (H_2O , Leitfähigkeit $< 1 \mu\text{S/cm}$).
- (2) Calciumchloridlösung 0.0125 M:
3.7 g Calciumchlorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M = 147.02 \text{ g/mol}$) in 2000 ml H_2O (1) auflösen.
- (3) Blindwertlösung 0.125 mM CaCl_2 : 10 ml 0.0125 M CaCl_2 (2) mit H_2O (1) auf 1000 ml verdünnen.

Arbeitsvorschrift

10.0 g getrocknete Feinerde in die Flasche (B) einwiegen (A). 100 ml H_2O (1) dazugeben und während 1 Stunde auf der Schüttelmaschine (C) schütteln. Anschliessend wird die Bodensuspension durch den Faltenfilter (D, E) filtriert. Vor dem Öffnen ist jede Extraktionsflasche kräftig zu schütteln, damit der gesamte Inhalt in den Faltenfilter gegeben werden kann. Nach dem Verwerfen eines Vorlaufs von 20 ± 5 ml wird während mindestens 1 und maximal 1.5 Stunden in das Auffanggefäss (F) abfiltriert.

Als Blindwerte für H_2O -Mg, -K, und -P werden in jeder Serie mehrere 0.125 mM CaCl_2 -Lösungen (3) filtriert. Dabei werden zuerst 20 ml als Vorlauf filtriert und verworfen; erst dann werden die restlichen 80 ml in den Filter geschüttet und als Messlösung verwendet.

Im klaren Filtrat werden die Konzentrationen von P, K, Mg und Ca bestimmt.

3. Bemerkungen

- Probenahme und Probenaufbereitung erfolgen gemäss den dem Einsatzbereich entsprechenden Referenzmethoden.
- Besonders bei Ca besteht ein hohes Kontaminationsrisiko, sowohl durch Leitungswasser, das bis ca. 100 mg/L Ca enthalten kann, als auch durch AAE10-Extrakte (bis 10'000 mg/L Ca) und CC-Mg-Extraktionsmittel (500 mg/L Ca). Es empfiehlt sich, die Extraktionsflaschen nach AAE10-Extraktionen mit verdünnter Salzsäure auszuspülen oder für die verschiedenen Extraktionen separate Sets von Flaschen zu verwenden.

- Da der Filter auch beim Verwerfen eines Vorlaufs einen Einfluss auf Resultat hat, muss das Verhältnis von Volumen zu Filterfläche konstant bleiben. Bei Verwendung eines Filters von 150 mm Durchmesser entspricht das einer Einwaage von 7 g trockenem Boden auf 70 ml Wasser (1).
- Die Extrakte sind bezüglich P nicht stabil. Deshalb muss die Farbreaktion zur P-Bestimmung innert 6 Stunden erfolgen. Bei den anderen Elementen kann die Messung am nächsten Tag erfolgen.
- Mit der Revision vom 01.02.2008 wurde die Methode prinzipiell geändert (Filtertyp, Verwerfen des Vorlaufs), um die Abhängigkeit von einem speziellen Filtertyp zu eliminieren. Dies kann gegenüber den früheren Versionen zu anderen Resultaten, insbesondere zu höheren H₂O₁₀-Ca-Gehalten, führen.

4. Validierung

Prinzipielles

Damit Filter höchstens minimale Kontaminationen an P, K, Mg, Ca und NH₄ aufweisen, werden sie bei der Produktion mit Säure gewaschen. Dabei werden Kationenaustausch-Positionen des Papiers mit H⁺ besetzt.

Bei der Filtration von Bodenextrakten wird Ca²⁺ ans Filterpapier gebunden und H⁺ freigesetzt (Stünzi, 2006a). Als Folge der Erniedrigung der Ca²⁺-Konzentration und der pH-Absenkung wird die Löslichkeit von Phosphat erhöht. Somit entspricht die Zusammensetzung des Filtrats nicht jener des Extrakts. Weil der Kationenaustausch hauptsächlich beim ersten Kontakt des Extrakts mit dem Filter abläuft, verkleinert das Verwerfen eines Vorlaufs die Unterschiede zwischen den Filtern.

Die ersten Milliliter des Filtrats sind meistens trüb. Die Trübung ist sehr variabel - auch bei derselben Bodenprobe - und kann ungelöstes P und K enthalten, die bei der Messung erfasst werden. Dieser Fehler wird durch das Verwerfen eines Vorlaufs reduziert.

Details zum Kationenaustausch und den Vorgängen bei der Extraktion siehe Literaturangaben.

Getestete Filter

Es wurden drei verschiedene Chargen des Typs Filterlab 1290 (Hersteller „Filtros Anioia“ in Barcelona, Vertrieb EGT-Chemie) und zwei Chargen der Marke 132 von Sartorius (Vertrieb VWR) getestet. Alle erfüllten die unter 2(E) angegebene Bedingung. Der Filter 790 von Schleicher & Schuell hatte eine etwas grössere Kationenaustausch-Kapazität und säuerte eine CaCl₂-Lösung auf etwa pH 4.0 an.

Im Jahr 2010 wurden zusätzlich noch Filter vom Typ „Munktell Sorte 132“ getestet, deren Papier sich als identisch mit dem Typ „Filterlab 1290“ von Filtros Anioia herausstellte. Die in diesem Jahr aktuellen Lots beider Hersteller (10-075) wiesen eine Mg-Kontamination auf (entsprechend einem H₂O₁₀-Mg-Gehalt von 0.5 mg/kg). Diese beruht auf dem Ionenaustausch von Ca²⁺ aus den Extrakten mit Mg²⁺ am Filterpapier und wird deshalb mit Wasser als Blindwert nicht erkannt. Ein Blindwert mit 0.125 mM CaCl₂, welcher die Ca²⁺-Konzentration eines durchschnittlichen H₂O₁₀-Extrakts simuliert, erlaubt Kontaminationen der Filter zu erkennen und zu korrigieren (Stünzi, 2010).

Charakteristik der Bodenproben

Die Validierung wurde mit 45 Bodenproben durchgeführt, die folgende Charakteristik aufwiesen:

	pH	Kalk	Ton	Schluff	Humus	H ₂ O ₁₀ -P	H ₂ O ₁₀ -K	H ₂ O ₁₀ -Mg	H ₂ O ₁₀ -Ca
		%				mg / kg trockener Boden			
Minimal	5.3	0	10	18	1	0.1	6	3	19
Maximal	8.0	25	46	70	14	31.5	184	46	632

Präzision

Siehe Methoden H₂O₁₀-P, -K, -Mg, -Ca

Reproduzierbarkeit

Die Kenndaten der Reproduzierbarkeit (folgende Tabelle) beruhen auf Messungen von 32 Proben in 2-6 unabhängigen Messserien. Bei mehreren Bestimmungen in einer Messserie wurde der Mittelwert pro Serie bewertet. Details siehe Stünzi 2007a. Nicht berücksichtigt wurden die Variationskoeffizienten der Proben im tiefen Gehaltsbereich und die Standard-Abweichung bei hohen Gehalten.

Standard-Abweichung von unabhängigen H ₂ O10-Bestimmungen												
	P			K			Mg			Ca		
#)	Gehalt	St.Abw	VK	Gehalt	St.Abw	VK	Gehalt	St.Abw	VK	Gehalt	St.Abw	VK
Maximaler Wert	30.7	0.35	7%	182	2.6	8%	46	0.9	7%	618	7.3	6%
90% Quantil	10.5	0.20	6%	53	1.6	5%	20	0.6	6%	295	3.6	5%
Median	3.2	0.09	3%	21	0.5	3%	9	0.3	4%	91	2.2	3%
Anzahl	46	29	28	46	29	29	46	29	23	46	24	26
Gehaltsbereich		<20	>1		<100	>8		<20	>7		<200	>40

#) Alle Gehalte in mg/kg, St.Abw = Standardabweichung, VK = Variationskoeffizient

Robustheit: Generelles

Die detaillierten Resultate in Stünzi (2007a) zeigen, dass das Verwerfen eines Vorlaufs die Abhängigkeit vom Filter stark reduziert, klare Filtrate liefert und zu robusteren Resultaten führt. Ohne Verwerfen eines Vorlaufs wurden immer wieder Ausreisser wegen zu starker Trübung beobachtet.

Jedoch sei betont, dass das Verwerfen eines Vorlaufs keine freie Wahl des Filters erlaubt, sondern die Bedingung unter 2(E) eingehalten werden muss.

Robustheit: Einfluss der Grösse der Extraktionsflaschen

Frühere Tests ohne Verwerfen des Vorlaufs haben gezeigt, dass Extraktionsflaschen mit 200 ml und 500 ml gleiche H₂O10-Resultate liefern. Es gibt keine Hinweise, dass sich dies mit Verwerfen des Vorlaufs ändert.

Robustheit: Vorlaufmenge und Filtrationszeit

Für den Routinebetrieb ist weder eine exakte Vorlaufmenge noch eine genaue Filtrationszeit praktikabel. Deshalb wurden für diese 2 Parameter extreme Variationen getestet:

Ein direkter Vergleich zeigte folgende Unterschiede, wenn 10% statt 20% Vorlauf verworfen wurden: K war bei einzelnen Proben geringfügig höher, möglicherweise wegen einer kleinen verbleibenden Trübung; Ca war etwas kleiner, weil der Kationenaustausch noch etwas wirksamer war. Letzteres erhöhte P tendenziell. Verwerfen von 30% Vorlauf gibt keine zusätzliche Änderung mehr.

Erhöht man die Filtrationszeit von 50 Min auf 2 Std, sind die Auswirkungen klein: H₂O10-P: 0 bis -6%, -K: +1% bis -6%, Mg +3% bis -3%, Ca +6% bis -1% (je Quantilsbereich 90-10%, N=16).

Die möglichen Auswirkungen der gemäss Arbeitsvorschrift erlaubten kleineren Variationen (Vorlauf 20±5 ml, Filtrationszeit 1-1.5 Std) fallen, verglichen mit der Reproduzierbarkeit von unabhängigen Bestimmungen, nicht ins Gewicht.

Robustheit: Vorlauf zurückschütten statt verwerfen

Bei den oben erwähnten Filtern gab das Verwerfen des Vorlaufs durchschnittlich dieselben H₂O10-Resultate wie das Zurückleeren in den Filter. Offensichtlich stellen sich beim Zurückschütten die Kationenaustausch-Gleichgewichte neu ein, d.h. ein Teil der H⁺ setzten wieder Ca²⁺ frei. Falls dieses Verfahren bevorzugt wird, muss es mit den jeweiligen Filtern getestet werden, da dieser Befund nicht verallgemeinert werden kann.

Robustheit: Einwaage- und Schüttelzeit-Abhängigkeit

Die folgenden Resultate stammen von Tests ohne Verwerfen des Vorlaufs (Stünzi 2006b und 2007b): Bei P sind die Resultate wenig abhängig von der Einwaage: Verwendet man - ohne Berücksichtigung in der Berechnung - die 4fache oder halbe Einwaage, so ändert sich das Resultat nur unwesentlich. Bei K ist die entsprechende Änderung viel kleiner als erwartet und nur H₂O₁₀-Ca verändert sich beinahe proportional zur Einwaage. Mg verhält sich intermediär.

Die Erhöhung der Schüttelzeit auf das Doppelte erhöht die gefundenen Gehalte nur marginal.

Prozentuale Änderung des Resultats bei Änderungen der Einwaage und Schüttelzeit				
	P	K	Mg	Ca
Einwaage 30 g statt 7.5 g pro 75 ml	119 ± 20	204 ± 36	304 ± 32	372 ± 44
Einwaage 3.75 g statt 7.5 g pro 75 ml	81 ± 11	68 ± 5	55 ± 2	49 ± 5
Schüttelzeit 2 Std statt 1 Std	102 ± 8	105 ± 3	111 ± 5	108 ± 5

Nicht-Robustheit: Transfer des Inhalts der Extraktionsflasche in den Filter

Wenn man die Extraktionsflasche nach dem Schütteln kurz ruhen lässt und dann den Extrakt dekantiert statt den ganzen Inhalt in den Filter zu transferieren, ändern sich die Resultate wie folgt: H₂O₁₀-P: 5% bis -2%, K: -2% bis -9%, Mg -3% bis -9%, Ca -3% bis -10% (je Quantilsbereich 90-10%, N=17). Deshalb wird ab Revision 1.2.2009 der „vollständige Transfer“ festgelegt.

Nicht-Robustheit: Wasserqualität

Im Jahr 2008 wurden im ART-Labor ganze Messserien mit zu hohen Ca- und zu tiefen P-Werte beobachtet. Die Wiederholung der Extraktionen mit Reinstwasser statt zentral aufbereitetem entionisiertem Wasser ergab die erwarteten Ca- und P-Werte. Die nachträglich nicht-beweisbare Schlussfolgerung drängt sich auf, dass Kationen und/oder CO₂ im nicht genügend reinen Wasser zu Ionenaustausch am Boden führten. Deshalb wurde die Qualitätsanforderung für das Wasser von Leitfähigkeit < 5 µS/cm auf < 1 µS/cm erhöht.

Nicht-Robustheit: Korrelation zwischen P und Ca

Die Variation der Extraktionsbedingungen führte zu unterschiedlichen Ca- und P-Gehalten, wobei für jede Probe eine Korrelation zwischen H₂O₁₀-P und -Ca beobachtet wurde: Je grösser H₂O₁₀-Ca ist, desto kleiner wird H₂O₁₀-P. Dies beruht darauf, dass Ca²⁺ die Löslichkeit von PO₄³⁻ durch Ausfällung von Ca-Phosphat reduziert.

In den probenspezifischen Regressionsgleichungen H₂O₁₀-P = A - B * H₂O₁₀-Ca war der Term B für alle Proben überraschend ähnlich: B = 0.024 ± 0.016 (N=22), bei einem durchschnittlichen R² von 0.6. Der Term A entspricht dem P-Gehalt unter hypothetisch Ca-freien Bedingungen und ist beim erwähnten Proben-Set um 2.0 ± 0.7 grösser als H₂O₁₀-P.

Nicht-Robustheit: Proben mit geringem Kalkgehalt (>0 bis ca. 0.1% Kalk)

Eine Probe mit pH 7.4 und 0.1% Kalk gab für H₂O₁₀-Ca schlecht reproduzierbare Werte (64 bis 115 mg/kg, N=16), was auf den geringen Kalkgehalt von 0.1% zurückzuführen sein dürfte: Wenn sich die eingewogenen Aliquote wegen kleinen Inhomogenitäten um nur gerade 0.01% Kalk unterscheiden, so kann daraus ein Unterschied in H₂O₁₀-Ca von bis zu 40 mg/kg resultieren. Diese Schwankungen in H₂O₁₀-Ca pflanzen sich gemäss der oben beschriebenen Korrelation auch auf die H₂O₁₀-P-Gehalte fort (Bei der erwähnten Probe variierte H₂O₁₀-P von 5.4 bis 6.8 mg/kg und die Regression lieferte H₂O₁₀-P = 8.7 - 0.03 * H₂O₁₀-Ca mit R² = 0.9).

Dieses Phänomen ist auf Böden mit Kalkgehalten von >0 bis etwa 0.1% beschränkt: Wenn ein Boden mehr Kalk enthält, spielt die Kalk-Inhomogenität keine Rolle mehr, weil unter den Extraktionsbedingungen nicht aller Kalk gelöst wird, und bei kalkfreien Böden stellt sich das Problem nicht.

Richtigkeit

Die Extraktion ist eine Konventionsmethode, deren Richtigkeit nicht ohne weiteres absolut validiert werden kann.

Es kann jedoch geprüft werden, ob die Filtration die Konzentrationen im Extrakt nicht verändert: Dies sollte gewährleistet sein, wenn die Extrakte zentrifugiert und membranfiltriert werden. Damit erhält man in den meisten Fällen ähnliche Werte wie mit Papierfiltration und Verwerfen eines Vorlaufs (Details siehe Stünzi, 2007a). Allerdings gab eine Probe deutlich erhöhte K- und Mg-Konzentrationen nach Membranfiltration, was darauf hindeutet, dass auch die Kräfte beim Zentrifugieren eine Probe verändern können.

Vergleich mit der Methode bis zur Version vom 01.02.2004:

Die Resultate dieser Methode („neu“) sind analytisch deutlich verschieden von jenen der Versionen bis und mit 01.02.2004 („alt“):

$$\begin{aligned} \text{H2O10-P}_{\text{neu}} &= 0.98 \times \text{H2O10-P}_{\text{alt}} - 0.2 \text{ mg} \\ \text{H2O10-K}_{\text{neu}} &= 1.03 \times \text{H2O10-K}_{\text{alt}} - 2.3 \text{ mg/kg} \\ \text{H2O10-Mg}_{\text{neu}} &= 1.05 \times \text{H2O10-Mg}_{\text{alt}} - 0.5 \text{ mg/kg} \\ \text{H2O10-Ca}_{\text{neu}} &= 1.09 \times \text{H2O10-Ca}_{\text{alt}} + 7 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Verglichen mit den Anforderungen der Düngeberatung sind nur die Änderungen bei H2O10-Ca signifikant.

5. Literatur

- Stünzi, H. 2006a: NewsLetter 1/2006 der Arbeitsgruppe BDS, Boden-, Dünger- und Schadstoffanalytik (AG2) der Koordinationsgruppe Boden und Düngung (KBD), Seiten 2-11
- Stünzi, H. 2006b: „Die P-Bodenextraktionsmethoden mit Wasser und CO₂-Wasser“, AgrarForschung 13(7), 284-289
- Stünzi, H. 2007a: NewsLetter 1/2007 der Arbeitsgruppe BDS, Boden-, Dünger- und Schadstoffanalytik (AG2) der Koordinationsgruppe Boden und Düngung (KBD), Seiten 2-11
- Stünzi, H. 2007b: „Bodenuntersuchungsmethoden für K, Mg und Ca im Vergleich“, AgrarForschung 14(8), 358-363
- Stünzi, H. 2010: NewsLetter 1/2010 der Arbeitsgruppe BDS, Boden-, Dünger- und Schadstoffanalytik (AG2) der Koordinationsgruppe Boden und Düngung (KBD), Seiten 2-5

6. Historie

Version	Art der Änderung	neu	bisher
Version 1 (1995)	Erstellung Methode		
Version 1.1 (1996)			
Version 1.2 (1999)	Änderung Einsatzbereich	Spezialkulturen Freiland	Obst- und Weinbau
Version 2.0 (2004)	Vollständige Überarbeitung	Trübe Filtrate: keine Weiterverarbeitung mehr, weil es zu anderen Resultaten führt Einführung kleinerer Flaschen von 200 mL, weil praktischer Validierung Methode	Filtrate müssen klar sein Flaschen von 500 mL können noch weiterverwendet werden
Version 3.0 (2008)	Methodenanpassung	Definition Verwendung Filterpapier, weil Extraktion der Elemente davon abhängig ist	
Version 3.1 (2009)	Methodenanpassung	Vereinfachung Filtration (Menge Filtrat und Zeit) Überarbeitung Validierung	
Version 4.0 (2011)	Methodenanpassung	Verwendung von Blindlösungen	
Version 4.1 (2020)	editorisch	Elektronische Veröffentlichung mit geändertem Layout	

Impressum

Herausgeber	Agroscope Reckenholzstrasse 191 8046 Zürich www.agroscope.ch/referenzmethoden
Auskünfte	Diane Bürge
Copyright	© Agroscope 2020