

„Methodische Untersuchungen zum Extraktionsverhalten der Elektro-Ultrafiltration (EUF) unter kontinuierlicher Registrierung der elektrischen Betriebsfaktoren“

**Pauler, B. und K.-H. Neumann,
Institut für Pflanzenernährung der J. Liebig-Universität Gießen**

1.) Einleitung

Eines der Hauptanliegen des Fachgebiets Pflanzenernährung ist die Entwicklung und Untersuchung geeigneter Methoden zur Erfassung der Fähigkeit eines Bodens, den Kulturpflanzen während der Vegetationsperiode kontinuierlich und bedarfsgerecht Nährstoffe zur Verfügung zu stellen. Während früher Methoden unter Verwendung geeigneter Extraktionsmittel angewendet wurden (CAL, DL, CaCl_2), ist es seit Einführung der EUF-Methode durch NÉMETH (1976) möglich, sowohl den aktuell verfügbaren Nährstoffgehalt in der Bodenlösung als auch das nachlieferbare Nährstoff-Kontingent getrennt zu erfassen (z.B. NÉMETH u. ZIEGLER, 1988). Darüber hinaus ist es bei geeigneter Wahl der Arbeitsbedingungen mit dieser Methode auch möglich, die Kinetik der Nährstoff-Nachlieferung der Böden zu untersuchen (UHLENBECKER, 1989; MENGEL u. UHLENBECKER, 1993).

Wie von SCHMIDT u. RESCH (1993) sowie von PAULER u. NEUMANN (1996) gezeigt wurde, ist der Extraktionsprozeß während der EUF-Analyse anhand von kontinuierlich aufgezeichneten elektrischen Betriebsgrößen direkt zu verfolgen und zu beurteilen, wie es sonst bei keinem Extraktionsverfahren möglich ist. Die zu messende el. Stromstärke steht nach den FARADAY'schen Gesetzen zu jedem Zeitpunkt in Äquivalenz zu den im el. Spannungsfeld gerade transportierten Ionenmengen. Während SCHMIDT u. RESCH (1993) aus der Aufzeichnung der elektrischen Betriebsfaktoren Standort-charakteristische Parameter abzuleiten versuchten, wurde von uns eine Veränderung im Extraktionsverhalten der EUF-Methode infolge Reduktion der Elektrodenspannung bei höherer el. Leitfähigkeit der Bodensuspension im EUF-Gerät nachgewiesen.

In diesen Modelluntersuchungen mit einem leichten Boden ohne selektives K-Bindungsvermögen war bei NaCl-Zusatz zur Mittelzelle weiterhin festzustellen, daß bei steigendem Ionengehalt in der Bodensuspension zunehmend weniger

Kalium während der EUF-20°C-Fraktion und zunehmend mehr Kalium in der EUF-80°C-Fraktion zu extrahieren war, wodurch es bei dem leichten Boden infolge steigenden NaCl-Zusatzes zu einer Erhöhung des K-Quotienten $K\text{-EUF-}80^{\circ}\text{C}/K\text{-EUF-}20^{\circ}\text{C}$ als Index für das Auftreten selektiv gebundenem Kaliums (NÉMETH u. ZIEGLER, 1988) gekommen war.

Offensichtlich ist das Extraktionsverfahren der EUF-Methode bei höheren direkt verfügbaren Ionenmengen in der Bodensuspension nicht in der Lage, diese während der üblichen Analysendauer (30 Min./20°C) vollständig zu extrahieren. Als Folge davon werden die während der 20°C-Periode nicht abgeführten Ionenmengen in der nachfolgenden 80°C-Fraktion miterfaßt. Auch VENTER (1985) fand ähnliche Ergebnisse.

Das Ziel der vorliegenden Abhandlung ist zunächst zu prüfen, ob die Ergebnisse dieser Modelluntersuchungen auch dann zu reproduzieren sind, wenn nicht vom Sorptionskomplex des Bodens gebundene, also freie Ionen mit der EUF-Methode extrahiert werden. Weiterhin wurde untersucht, ob bei der EUF-Analyse von Böden mit höherer el. Leitfähigkeit, demnach also höheren Ionengehalten in der Bodenlösung, ähnliche Effekte wie bei den Modellversuchen zu beobachten sind. Hierzu wurden sehr unterschiedliche Böden von Versuchsstandorten eines früheren Untersuchungsprogramms im mittleren Hessischen Ried (s.a. PAULER u. NEUMANN, 1989; PAULER u. NEUMANN, in Vorb.) mit der EUF-Methode unter kontinuierlicher Registrierung der elektrischen Betriebsfaktoren untersucht.

2.) Methoden

Zur Untersuchung der Frage, ob die Ergebnisse unserer Modelluntersuchungen mit einem leichten Boden auch dann zu reproduzieren sind, wenn NaCl direkt zu entsalztem Wasser (A. dest.) anstatt zu einer Bodensuspension in die Mittelzelle des EUF-Geräts zugegeben wird, wurden die gleichen apparativen Bedingungen gewählt, wie sie bei PAULER u. NEUMANN (1996) beschrieben sind. Anstelle von A. dest. wurden weiterhin zwei KCl-Vorlagen (0.01 und 0.05mM) unter steigendem NaCl-Zusatz in der EUF untersucht. Im Falle von A. dest. wurde die Wiederfindung des zugesetzten Natriums, im Falle der KCl-Vorlagen die K-Extraktion durch das EUF-Verfahren verfolgt.

Zur Untersuchung der Frage, ob die bei den Modellversuchen gefundene, bei steigender el. Leitfähigkeit zunehmend in verzögertem Ausmaß erfolgte K-Extraktion durch das EUF-Verfahren für die Praxis der Bodenuntersuchung von Bedeutung sein kann, wurden Bodenproben (Herbst 1992) aus dem Oberboden von stark unterschiedlichen Parzellen-Standorten aus einem ehemaligen Versuchsprogramm (1981-1988) im Hessischen Ried mit der EUF-Analyse untersucht.

Während die EUF-Analysen innerhalb des früheren Untersuchungsprogramms (1981-1988) nach dem damals üblichen EUF-Verfahren (Fraktion a: 10Min./20°C/50V/≤15mA, Fraktion b: 20Min./20°C/200V/≤15mA und Fraktion c: 5 Min./80°C/400V/≤150mA) durchgeführt wurden, erfolgten die EUF-Untersuchungen von A. dest., KCl sowie von Bodenproben aus Herbst 1992 von den Parzellen-Standorten im Hessischen Ried nach dem auch heute üblichen Verfahren (NÉMETH u. ZIEGLER, 1988): (Fraktion a: 10Min./20°C/200V/≤15mA, Fraktion b: 20Min./20°C/200V/≤15mA und Fraktion c: 5Min./80°C/400V/≤150mA), wobei die Fraktionen a und b zur Fraktion EUF-20°C vereinigt werden konnten. Dabei wurde die übliche Bezeichnung der EUF-Fraktionen mit römischen Zahlen in a, b und c geändert, da die Parzellen-Standorte im Hessischen Ried mit römischen Zahlen I – X gekennzeichnet waren. Wenn nicht anders vermerkt, wurden die üblichen Bodeneinwaagen von 5.0g in der EUF-Analyse untersucht.

Zur Prüfung der Frage, nach welcher Zeitdauer das austauschbare Kalium in der EUF-Analyse als extrahiert betrachtet werden kann, wurde die EUF-Untersuchung bei 20°C verlängert (120Min., 300Min.). Auch GRIMME (1978) hat dieses Verfahren zur Erfassung austauschbaren Kaliums eingesetzt. Dabei erfolgte die Probenahme nach jeweils 30 Minuten. Mit Absicht wurde die Anwendung von 400V Elektrodenspannung vermieden, um nicht selektiv gebundenes Kalium mitzuerfassen, so wie es UHLENBECKER (1989) und

MENGEL u. UHLENBECKER (1993) nach der üblichen 20°C-Periode zur Aufnahme von K-Desorptionskinetiken verwendet haben.

Alle EUF-20°C-Untersuchungen wurden unter Verwendung eines Lauda-Thermostats (Mod. RC 6) durchgeführt. Es wurden die üblichen Cellulose-Acetat-Folien (Sartorius) nach Vorbehandlung in A. dest. (über Nacht) benutzt. Jede Analyse wurde mit wenigstens zwei Parallelen vorgenommen. Dabei wurden die Kathoden- und Anoden-Filtrate je nach Volumen in ein 100ml- oder 250ml-Meßkölbchen quantitativ überführt und zur Marke mit A. dest. aufgefüllt.

Für alle EUF-Untersuchungen der Bodenproben aus dem Jahre 1992 (Herbst) wurde nach Lufttrocknung, Mörserung und Siebung der Proben unter 1mm ein Retsch-Probenteiler zur Homogenisierung der Partikelverteilung einzelner Proben verwendet.

Die in einer EUF-Fraktion extrahierten Kationen Kalium, Natrium, Magnesium und Calcium wurden mit der AAS (Perkin-Elmer, Mod. 2380) nach einem Verfahren von SCHINKEL (1991) analysiert. Dabei blieben eventuell an das Kathodenfilter adsorbierte Kationenoxide (MENGEL, 1988) unberücksichtigt.

Wie bereits bei PAULER u. NEUMANN (1996) beschrieben, wurde die kontinuierliche Registrierung der elektrischen Betriebsgrößen Stromstärke und Elektrodenspannung während der EUF-Analysen mit zwei über einen speziellen Meßvorsatz mit einem Laptop verbundenen Digital-Multimetern vorgenommen (Metrawatt). Von den Multimetern aus erfolgte der Anschluß an die beiden Spannungspole der EUF-Apparatur über hochspannungsfeste Elektrophorese-Anschlußkabel entsprechend dem in **Abbildung 1** schematisch dargestellten Anschlußplan. Die Datenaquisition erfolgte durch das Windows-Programm „Metrawin“ (Metrawatt) bei entsprechend der Meßdauer gewählten Meßfrequenzen von einer Messung pro 1 oder 10 Sekunden. Über selbst geschriebene Turbo-Basic- Programme wurden die aufgenommenen, im ASCII-Format abgespeicherten Daten weiter ausgewertet, insbesondere hinsichtlich Aufsummierung der Einzelwerte der el Stromstärke ($\sum(A_{sec})$) und Spannung ($\sum(V_{sec})$) im Zeitverlauf der gesammelten EUF-Fractionen. Zur Darstellung des Verlaufs der gemessenen EUF-Betriebswerte wurden die Originaldaten in das Programm „Multigraf“ (Midas) eingelesen. Die Grafiken wurden mit "Multigraf" und "Excel" erstellt.

Die Untersuchung des pH-Wertes wurde in der Bodensuspension der EUF-Mittelzelle unmittelbar vor und nach EUF-Analyse bei 20°C mit einer für Bodensuspensionen geeigneten IJ42-pH-Elektrode (Gamma Analysentechnik) in Verbindung mit einem pH-Meter, Mod. PH91, WTW, vorgenommen. Da es

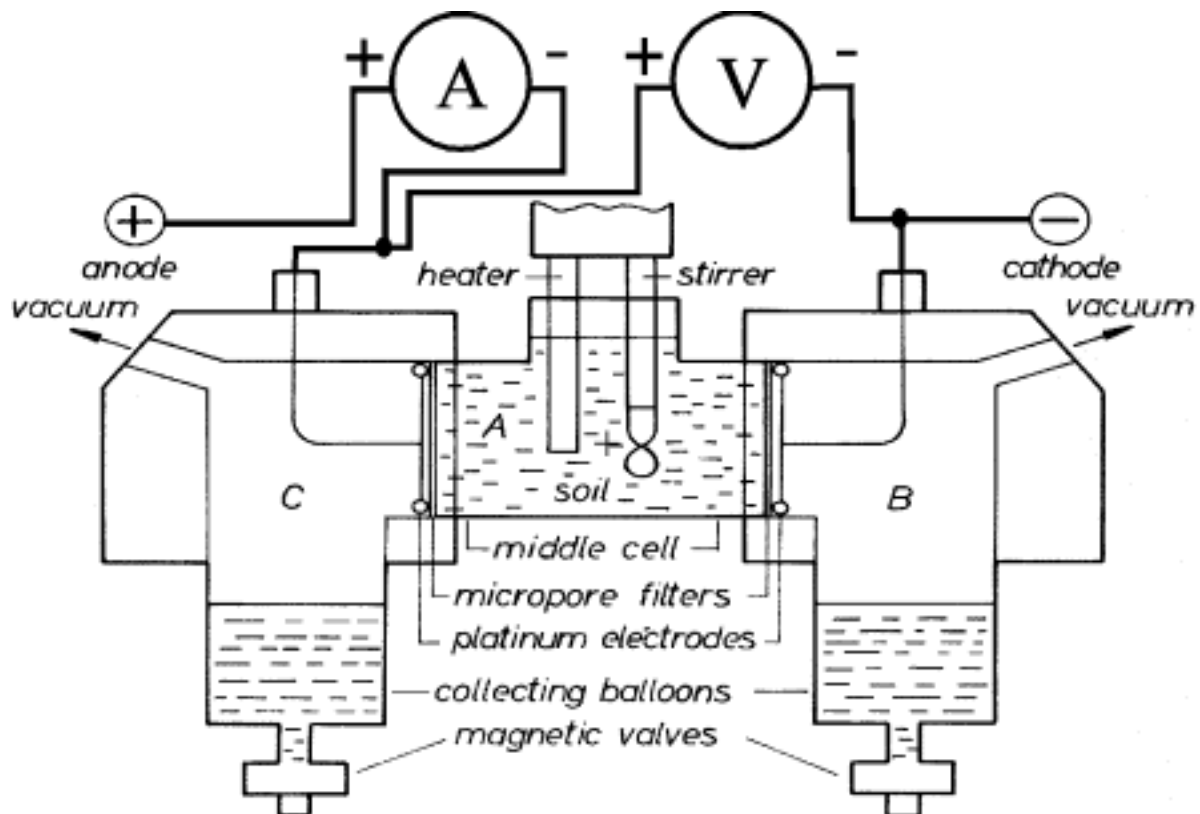


Abb. 1: Schematische Darstellung des elektrischen Anschlusses der Digital-Multimeter an das EUF-Gerät zur kontinuierlichen Messung von el. Stromstärke und Elektrodenspannung (verändert nach einem Prospekt der Herstellerfirma Vogel, Gießen)

nicht möglich war, den pH-Wert während einer EUF-Analyse kontinuierlich zu messen, wurde hierzu folgendermaßen vorgegangen: Vor dem Start der EUF-Analyse wurde die Bodenprobe in die Mittelzelle der komplett zusammengebauten Zellenapparatur auf dem EUF-Vorbereitungsständer eingewogen und 20ml A. dest. hinzugefügt. Dabei wurde die Bodensuspension durch intensives Auf- und Abbewegen der pH-Elektrode gemischt und der pH-Wert nach Stabilisierung des Meßwertes abgelesen. Die pH-Elektrode wurde daraufhin mit A. dest. gespült, wobei das Spülwasser in der Mittelzelle quantitativ aufgefangen wurde. Nach der üblichen Dauer der EUF-20°C-Phase (30Min.) wurde der Zellenteil wieder auf den Vorbereitungsständer gesetzt und der pH-Wert abermals in der Mittelzelle gemessen.

Zur Untersuchung der Frage, ob der pH-Wert der Bodensuspension während der EUF-Analyse durch eine CO₂-Absorption infolge intensiven Rührens erniedrigt werden könnte, wurde folgendes Kontrollexperiment durchgeführt: Im EUF-Labor (gleiche Laboratmosphäre) wurden Bodenproben von Parzellen-Standort IX (Herbst 1992) mit 70ml A. dest. (Füllvolumen der geschlossenen EUF-Mittelzelle: 69.5ml±1.6ml) in Bechergläsern vermischt und während 300

Minuten bei 20°C mit einem Magnetrührer (Heidolph MR 2000) bei etwa 1500 UpM gerührt. An Proben des gleichen Standortes wurde der pH-Wert vor und nach 300 minütiger EUF-Analyse bei 20°C (200V/≤15mA) nach der oben beschriebenen Vorgehensweise bestimmt.

Zur Untersuchung des möglichen Effekts negativ geladener Tonpartikel in der Bodensuspension auf die Entwicklung des pH-Wertes während der EUF-Analyse wurde folgender Versuch durchgeführt: In den Plastikkörpern von 5ml-Spritzen (luer lock) wurden Säulen mit Kationenaustauscher-Material aufgebaut. Hierzu wurden die Spritzenstutzen mit Glaswolle verschlossen und vorher geprüft, daß Austauscher-Material ohne Einschränkung des Durchflußverhaltens zurückgehalten wurde. Daraufhin wurden die Säulen mit jeweils 5g trockenem Kationenaustauscher (DOWEX 50x4, 100-200 mesh) beschickt. Nach Regenerierung des Austauschers mit 1N HCl und Neutralwaschen der Säulen mit A. dest. erfolgte eine K⁺-Sättigung der Austauschersäulen durch Aufgabe von jeweils 7.5ml einer 3N KCl-Lösung. Nach Neutralwaschen der Säulen mit A. dest. erfolgte die quantitative Überführung des Austauschermaterials in die EUF-Mittelzelle, gefolgt von EUF-Analysen während 30 Min. bei 20°C/200V/≤15mA. Vor und nach der EUF-Analyse wurden die pH-Werte in der Mittelzelle in der oben beschriebenen Weise gemessen.

Die Böden der acht Versuchsstandorte aus dem früheren Untersuchungsprogramm im Hessischen Ried wurden außer durch die EUF-Methode auch durch weitere Methoden zur Bestimmung des Nährstoffgehaltes alljährlich im Frühjahr untersucht. Die Bestimmung der Kationen-Austauschkapazität (KAK) sowie von austauschbarem Kalium, Natrium, Magnesium und Calcium erfolgte nach MEHLICH (1942).

Zur routinemäßigen Bestimmung der el. Leitfähigkeit in den Böden der Parzellen-Standorte im Hessischen Ried konnte aus arbeitstechnischen Gründen kein Verfahren zur Gewinnung der Bodenlösung angewendet werden. Daher wurde zunächst ein Boden-Wasser-Extrakt (1:2,5; 10g Boden + 25ml A. dest.) in verschlossenen Plastikflaschen unter kurzem, intensiven Schütteln per Hand in 15-minütigem Abstand hergestellt. Nach einer Stunde erfolgte die Filtration der Bodensuspension durch Faltenfilter in neue Plastikflaschen. Die el. Leitfähigkeit im Filtrat wurde mit einem Kombinationsgerät zur pH- und Leitfähigkeitsmessung (Mod. pH-LF 3001, Neukum-Elektronik) bestimmt und gleichzeitig der aktuelle pH(H₂O)-Wert ermittelt (s.a. SCHLICHTING et al., 1995).

Die Auswertung der aufgeführten Ergebnisse wurde zunächst mit dem Statistikprogramm „Statgraphics“ und dem Programm „Multigraf“ (Midas), später mit „Systat“ und „Excel“ unter Windows 95 durchgeführt. Die

Approximation der kumuliert aufgetragenen K- und Ca-Extraktion an die exponentielle Gleichung $d=D(1-EXP(-kT))$ (GRIMME, 1979) bzw. an die lineare Gleichung $d=A+BT$ wurde mit „Multigraf“ vorgenommen. Durch die Kenntnis der Funktion der Freisetzungskinetiken war es möglich, zu jedem Zeitpunkt innerhalb der verlängerten EUF-Analyse die Rate der K- und Ca-Freisetzung ($mg \cdot 100g^{-1} \cdot Min^{-1}$) zu berechnen (s.S. 24).

Zur Beurteilung der EUF-K-Extraktion in Relation zu den gleichzeitig extrahierten Mg- und Ca-Mengen wurde der PAR-Wert berechnet, wobei in Abweichung zur üblichen Berechnung (RICHARDS, 1969) die K-, Mg- und Ca-Gehalte in $meq \cdot 100g^{-1}$ Boden in die folgende Formel eingesetzt wurden:

$$PAR - Wert = \frac{[K^+]}{\sqrt{\frac{[Mg^{++}] + [Ca^{++}]}{2}}}$$

3.) Material

Die Tongehalte der untersuchten Böden der Versuchsstandorte im mittleren Hessischen Ried umspannen einen weiten Bereich von Standort II mit 11% Ton bis hin zu Standort III mit 49% Ton (**Tab. 1**). Es sind ausnahmslos Böden, die

Tab. 1: Charakterisierung der untersuchten Versuchsstandorte aus dem Hessischen Ried (Unberegnete Parzellen, Oberboden 0-30cm)

Standort	Bodentyp	Boden- zahl	Boden- art	% Sand	% Schluff	% Ton
I	Gley-Auenrendzina	64	sL	39	37	25
II	Parabraunerde (bis Schwarzerde)	33	IS	78	12	11
III	Gley-Auen-Pseudogley	54	u'T	4	48	49
IV	Pseudovergleyter Gley- Auenranker mit abge- senktem Grundwasser	38	sL	59	18	24
V	Pseudovergleyter Gley- Auenranker mit abge- senktem Grundwasser	31	IS	74	14	12
VII	Pseudovergleyter Auenranker mit abge- senktem Grundwasser	46	IS	64	19	17
IX	Auengley bis Gley-Auen- braunerde mit abge- senktem Grundwasser	55	stL	51	21	29
X	Vergleyte Auenschwarz- erde bis Gley-Auenrend- zina mit abgesenktem Grundwasser	57	stL	22	41	37

bis vor ca. 150 Jahren unter dem Einfluß von Staunässe im Bereich der Überflutungsgebiete von Rhein und Neckar standen (s.a. PAULER u. NEUMANN, 1989 sowie PAULER u. NEUMANN, in Vorb.). Außerdem liegen Ca-Präzipitationen („Rheinweiß“) in wechselnder Tiefe von ca. 60-100cm vor.

Während die in **Tabelle 1** zusammengestellten Daten bei Beginn der Untersuchungsperiode vom Landesamt für Bodenforschung, Wiesbaden, erhoben wurden, enthält die **Tabelle 2** Mittelwerte von weiteren Bodenkennwerten aus der Untersuchungsperiode 1981-1988, die zu einer weiteren Charakterisierung dieser Versuchsflächen beitragen.

Tab. 2: Weitere Daten zur Charakterisierung der Böden der Parzellen-Standorte im Hessischen Ried (Unberegnete Parzellen, Oberboden, Mittelwerte der Versuchsperiode 1981-1988)

Standorte	I	II	III	IV	V	VII	IX	X
pH (H₂O)	7.4 ±0.4	6.7 ±0.7	8.4 ±0.4	6.4 ±0.7	6.4 ±0.8	5.0 ±0.8	7.2 ±0.4	7.4 ±0.5
el. Leitfähigkeit (µS·cm ⁻¹)	157 ±29	72 ±28	153 ±47	125 ±50	66 ±19	96 ±33	152 ±45	190 ±67
KAK (MEHLICH, 1942) (meq·100g ⁻¹)	22.6 ±2.3	3.2 ±1.0	26.0 ±3.7	10.2 ±2.9	4.1 ±1.2	8.1 ±2.0	14.8 ±1.1	27.8 ±7.6

Wie **Tabelle 2** zeigt, unterliegt vor allem die el. Leitfähigkeit der Böden der Parzellen-Standorte in einzelnen Jahren erheblichen Schwankungen. Der Boden von Standort X weist die höchste Kationen-Austauschkapazität auf, obwohl dieser Boden einen geringeren Tongehalt hat als z.B. der schwerste Boden von Standort III. Weiterhin ist erkennbar, daß Böden mit einer el. Leitfähigkeit >150 µS·cm⁻¹ neutrale bis schwach alkalische pH(H₂O)-Werte aufweisen.

Während der gesamten Versuchsdauer (1980-1993) wurden die Versuchsflächen in der Rotation Zuckerrüben, Sommerweizen, Feldgemüse (Buschbohnen und Zwiebeln) in Eigenregie bewirtschaftet. Jeweils im Frühjahr

vor Ausbringung der Düngung erfolgte auf diesen Flächen in den Jahren 1981-1988 eine regelmäßige Probenahme in der oberen Bodenschicht (0-30cm) in Form von Bohrstockproben für bodenchemische Untersuchungen sowie als Stechzylinderproben für bodenphysikalische Bestimmungen.

4.) Ergebnisse und Diskussion

4.1.) EUF-Modelluntersuchung von A. dest. sowie von KCl-Lösungen unter steigendem NaCl-Zusatz zur Erhöhung der el. Leitfähigkeit

In früheren Modelluntersuchungen wurde die el. Leitfähigkeit durch steigenden NaCl-Zusatz zur Bodensuspension in der EUF-Mittelzelle erhöht (PAULER u. NEUMANN, 1996). Es ist daher nicht auszuschließen, daß die erhaltenen Ergebnisse durch Wechselwirkung der zugesetzten Na-Ionen mit dem Sorptionskomplex des leichten Bodens zumindest verändert worden sind. Daher wurde zunächst geprüft, ob diese Befunde auch dann zu reproduzieren sind, wenn der NaCl-Zusatz zur EUF-Mittelzelle ohne Boden, nur zu A. dest., erfolgt (**Abb. 2**).

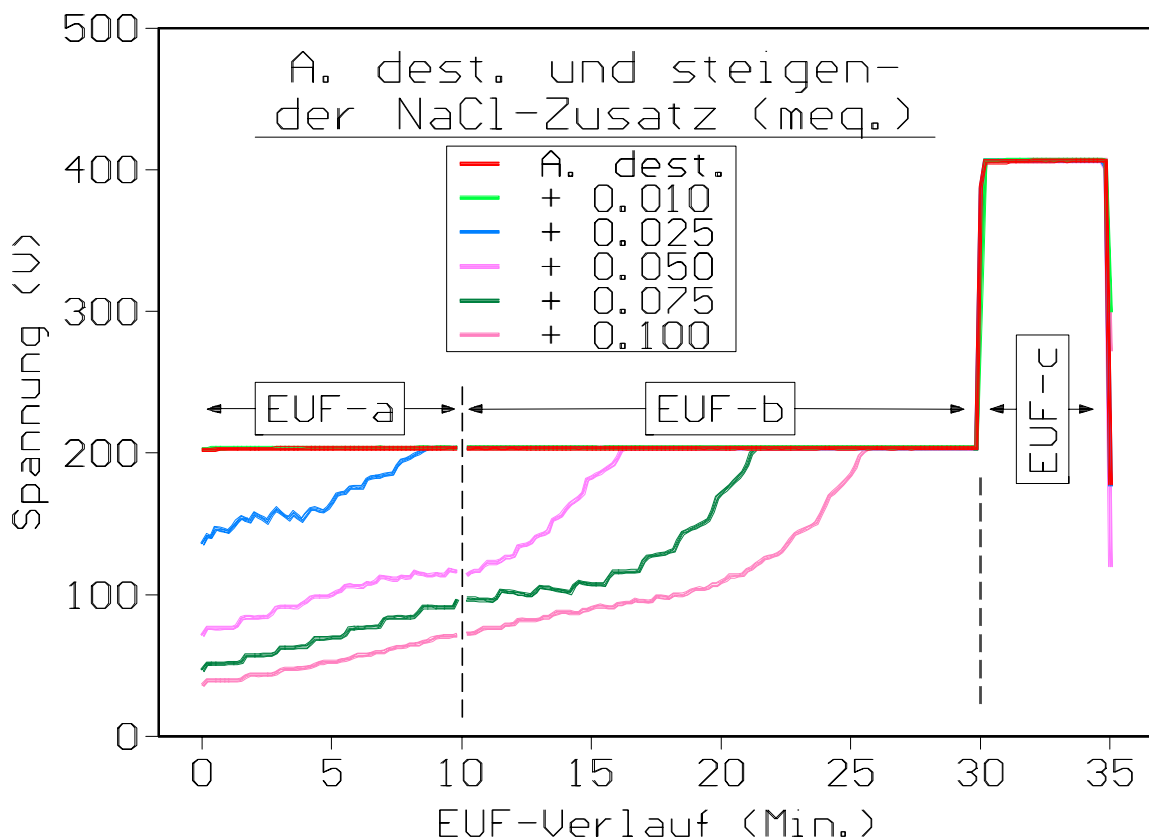


Abb. 2: Spannungsverlauf bei der üblichen EUF-Analyse von A. dest. unter Zusatz von steigenden NaCl-Mengen zur Mittelzelle

Wie aus **Abbildung 2** hervorgeht, vermindert sich die Elektrodenspannung nach Zusatz steigender NaCl-Mengen zu A. dest. in der Mittelzelle ähnlich stark wie bei den früheren Modell-Untersuchungen mit einem leichten Boden (Standort V), da nach **Abbildung 3** der Verlauf der elektrischen Stromstärke bei steigenden Salzzugaben innerhalb eines immer größeren Zeitraums während der 20°C-Periode auf nominell 15mA konstant gehalten wurde.

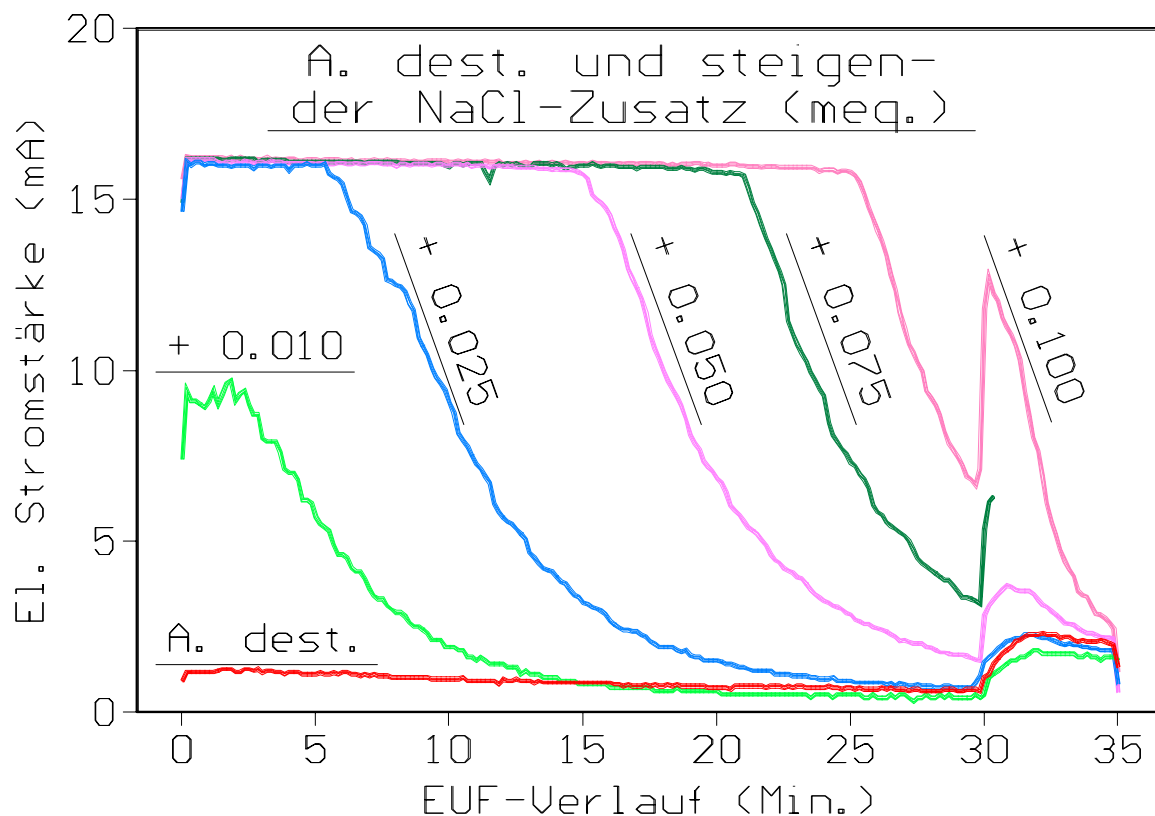


Abb. 3: Verlauf der el. Stromstärke während der EUF-Analyse von A. dest. unter steigendem NaCl-Zusatz zur Mittelzelle

Wie auch bereits früher berichtet (PAULER u. NEUMANN, 1996), führt die steigende Ionenanreicherung schließlich dazu, daß nicht alle der el. Stromstärke äquivalenten **freien** Ionen während der EUF-20°C-Fraktion extrahiert werden konnten (**Abb. 4**). Dadurch trat in der anschließenden 80°C-Fraktion ein deutlicher Anstieg der el. Stromstärke nach einer Zugabe von über 0.05meq. NaCl in Erscheinung, der durch die in der vorherigen Fraktion nicht mehr extrahierten Ionen verursacht sein mußte.

Wie die Na-Überführung durch die EUF-Methode infolge des NaCl-Zusatzes zeigt (s. **Abb. 4**), ist bei einer leicht exponentiell ansteigenden Na-Gesamtextraktion, ähnlich wie bei den früheren Modellversuchen zur K-Extraktion, eine mit ansteigender NaCl-Zugabe sinkende Na-Freisetzung während der ersten 10 Minuten (EUF-Fraktion a) festzustellen. In der restlichen Zeit der 20°C-Phase (=Fraktion b) erfolgte eine zunächst verstärkte Na-Überführung.

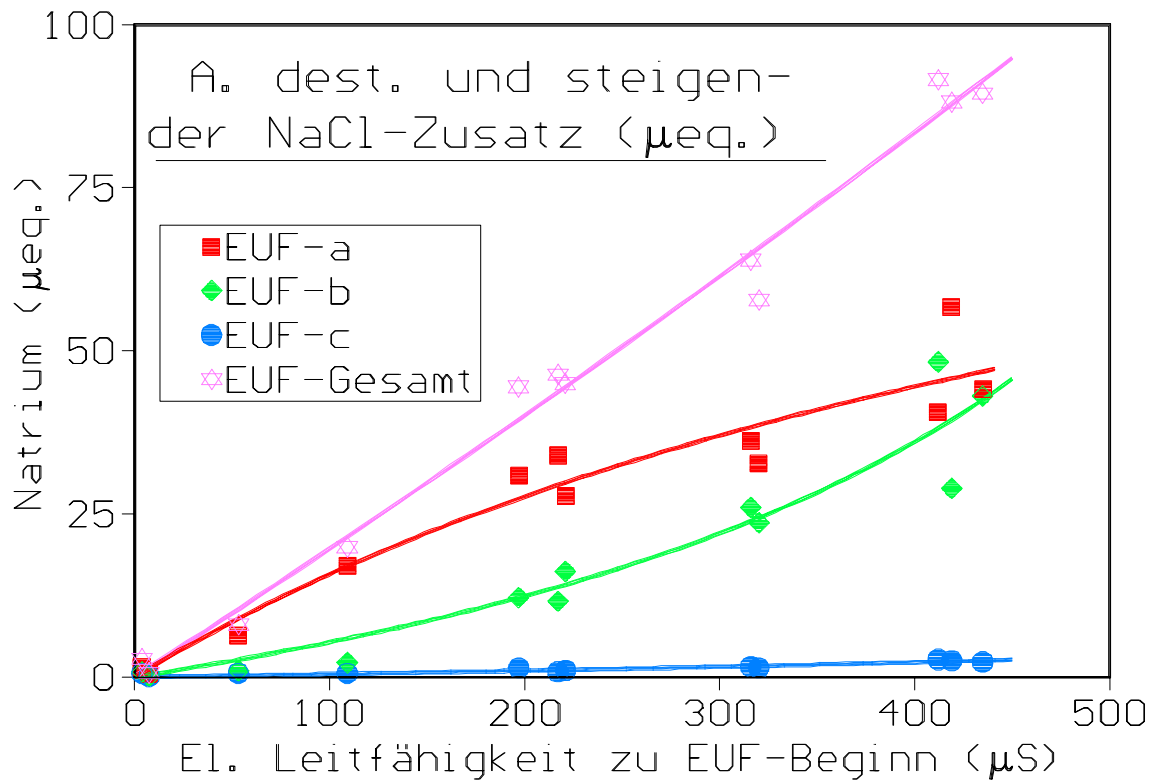


Abb. 4: Na-Extraktion durch die übliche EUF-Analyse nach steigendem NaCl-Zusatz zu A. dest. in der EUF-Mittelzelle in Abhängigkeit von der zu EUF-Beginn sich einstellenden el. Leitfähigkeit

Hinsichtlich der Na-Wiederfindung in den EUF-Fractionen a und b entsprechen die vorliegenden Ergebnisse den Befunden der früheren Modelluntersuchung mit einem leichten Boden (PAULER u. NEUMANN, 1996). Im Gegensatz dazu ist bei diesem Versuch jedoch nur eine geringe Erhöhung der Na-Extraktion in EUF-Fraktion c bei 80°C zu beobachten, obwohl ein deutlicher Anstieg der el. Stromstärke während dieser Fraktion zu erkennen war (s. **Abb. 3**). Wie allerdings die **Abbildung 5** als Ergänzung zu den früheren Modelluntersuchungen zeigt, war bei dem leichten Boden nach einem NaCl-Zusatz von >0.05 meq. ein etwa 6-7-fach größerer Anstieg der el. Stromstärke zu verzeichnen als bei dem vorliegenden Versuch mit A. dest.

Die Ergebnisse der an zwei KCl-Vorlagen (0.01 und 0.05meq.) unter NaCl-Zusatz zur Mittelzelle durchgeführten EUF-Untersuchungen bestätigen die an A. dest. unter NaCl-Zusatz erhaltenen Befunde. Aus **Abbildung 6** ist zu ersehen, daß die el. Stromstärke einen mit A. dest. nahezu identischen Verlauf aufweist. Wegen höherer Ionenstärke der KCl-Vorlagen beginnt die el. Stromstärke zwar auf einem höheren Niveau, der Zeitpunkt des Abfalls aus dem Zustand der Stromstärkekonstanz bei 0.1 meq. NaCl-Zusatz erfolgte aber etwa zur gleichen Zeit (25. Min.). Auch der durch NaCl-Zusatz ausgelöste Anstieg der elektri-

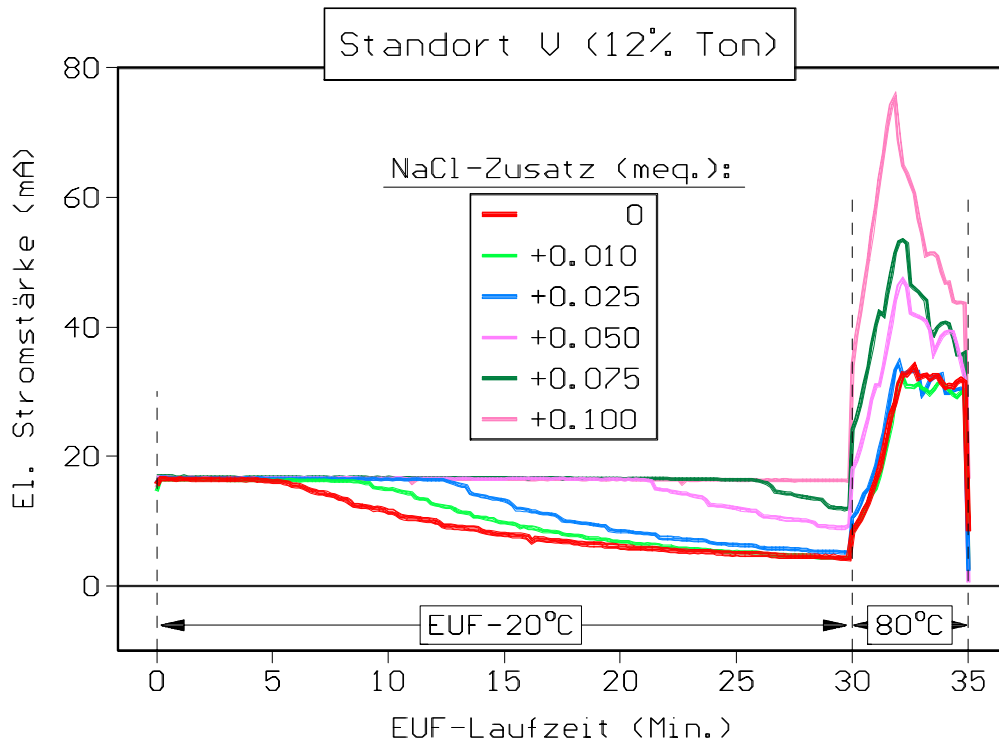


Abb. 5: Verlauf der el. Stromstärke während der üblichen EUf-Analyse des leichten Bodens von Parzellen-Standort V (s.a. PAULER u. NEUMANN, 1996) unter Zusatz steigender NaCl-Mengen

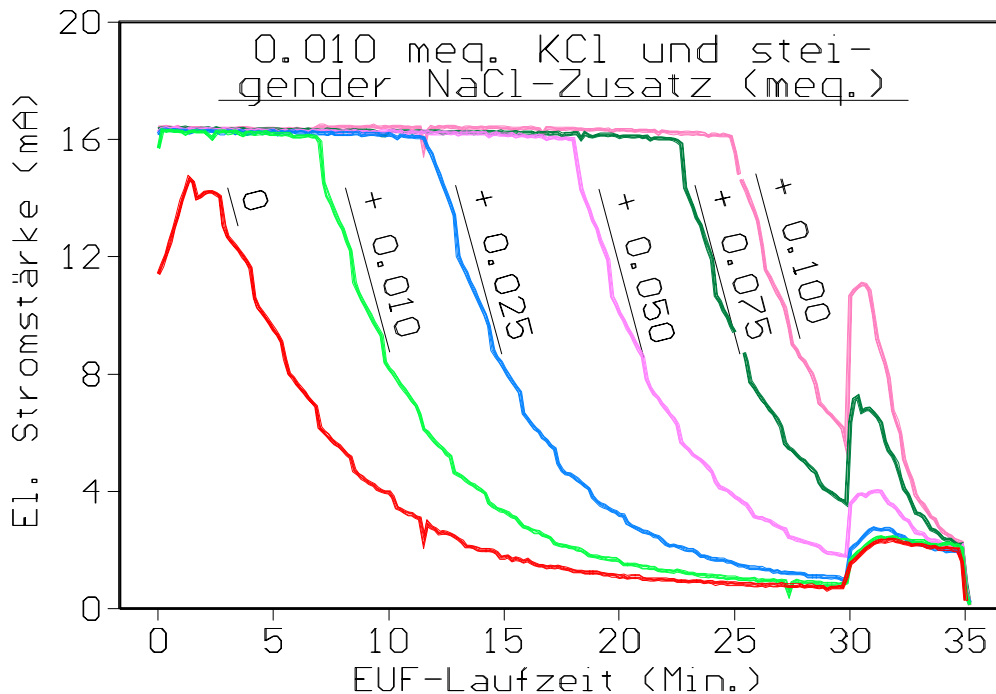


Abb. 6: Verlauf der el. Stromstärke während der üblichen EUf-Analyse einer 0.01meq. KCl-Lösung unter steigendem NaCl-Zusatz

schen Stromstärke in der EUF-80°C-Fraktion ist bei der Untersuchung von A. dest. und von KCl etwa gleich hoch, jedoch im Vergleich zu den Ergebnissen der früheren Untersuchung mit dem leichten Boden von Standort V (vgl. **Abb. 5 u. 6**) relativ gering.

Wie in **Abbildung 7** dargestellt, ist unter steigendem NaCl-Zusatz aus der KCl-

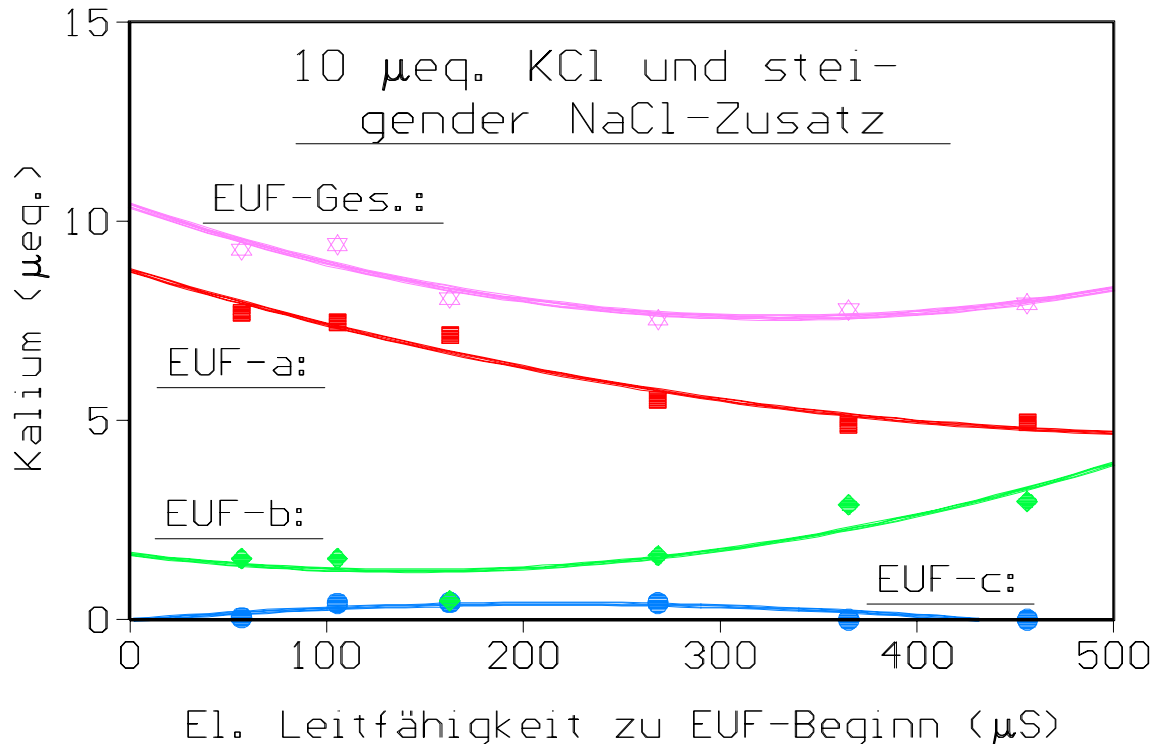


Abb. 7: K-Wiederfindung aus einer 0.01meq. KCl-Vorlage in einzelnen EUF-Fractionen in Abhängigkeit von der durch steigenden NaCl-Zusatz zu EUF-Beginn erhöhten el. Leitfähigkeit in der Mittelzelle

Vorlage während den ersten 10 Minuten der EUF-Analyse (EUF-Fraktion a) eine kontinuierlich abfallende K-Extraktion in Abhängigkeit zunehmender el. Leitfähigkeit zu verzeichnen. Im Gegensatz dazu steht die zunächst gleichbleibende, bei höherer el. Leitfähigkeit aber ansteigende K-Freisetzung in EUF-Fraktion b. Da die EUF-Fraktion c eine nur geringfügige K-Extraktion leistet (bei einem nur geringen Anstieg der el. Stromstärke in dieser Fraktion), führen diese Effekte zu einer abfallenden K-Gesamt-Extraktion durch diese drei EUF-Fractionen. Die Na-Freisetzung aus der NaCl-Zugabe entspricht weitgehend den Ergebnissen bei den Versuchen mit A. dest.

Die zusätzlichen Modelluntersuchungen mit A. dest. und mit den KCl-Vorlagen ergeben somit eine weitgehende Bestätigung der mit dem leichten Boden unter Erhöhung der el. Leitfähigkeit infolge NaCl-Zusatz zu gewinnenden Resultate

der früheren Modellversuche (PAULER u. NEUMANN, 1996). Offenbar kommt es unter Reduktion der Elektrodenspannung bei Überschreiten des Maximalwertes der konstant zu haltenden el. Stromstärke (s. **Abb. 8**) auch bei

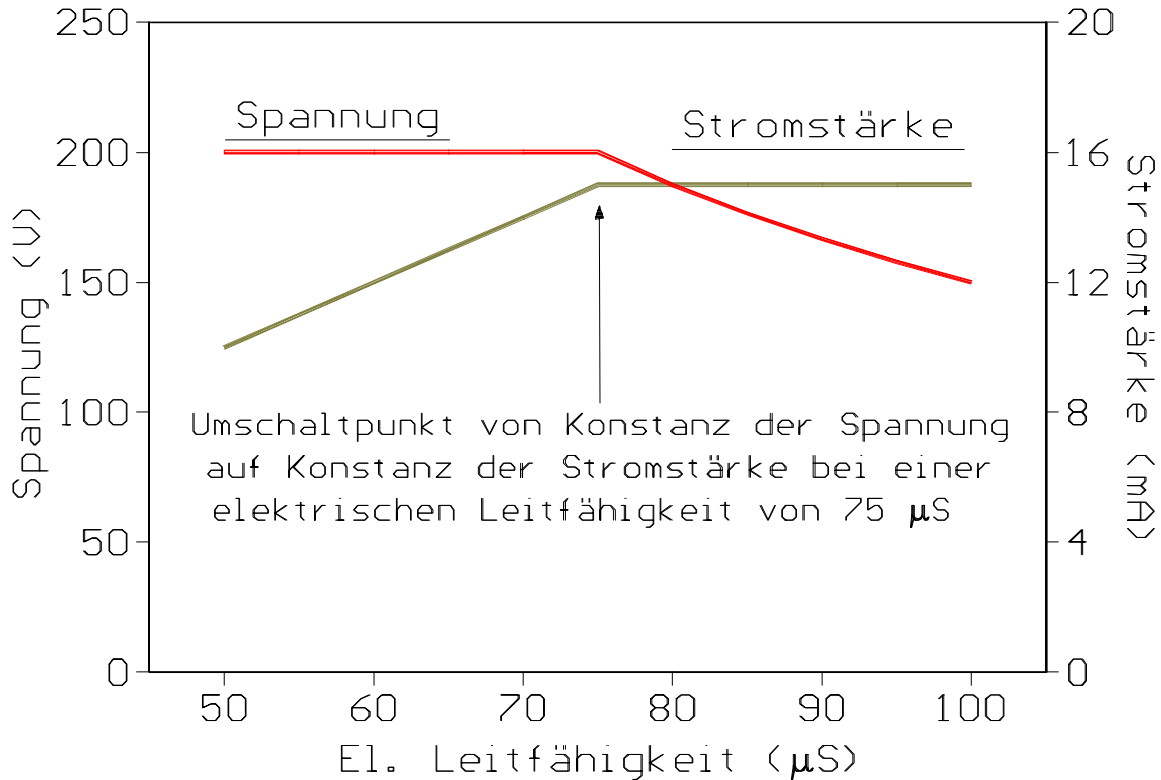


Abb. 8: Berechnete Regelcharakteristik des EUF-Netzgerätes zur Erzeugung der Elektrodenspannung (200V)

nicht am Sorptionskomplex von Böden gebundenen **freien** Ionen zu einer verzögerten Überführung während der EUF-20°C-Phase. Zumindest bei den früher berichteten Modellexperimenten mit dem leichten Boden von Standort V hatte dies zur Folge, daß in der nachfolgenden EUF-80°C-Periode die während 20°C nicht zu extrahierenden Ionenanteile in verstärktem Umfang freigesetzt wurden. Daß dieser Effekt bei den vorliegenden Modellversuchen nur unwesentlich in Erscheinung trat, lag vermutlich daran, daß bei allen zugesetzten NaCl-Mengen eine noch rechtzeitige Ionenfreisetzung gegen Ende der EUF-20°C-Phase erfolgt ist und deshalb nur vergleichsweise geringe Anteile der Stromstärkesummen in die 80°C-Phase transferiert wurden. In Anbetracht höherer Ionengehalte in dem leichten Boden von Parzellen-Standort V bewirkte die NaCl-Zugabe von 0.1meq. ein Anwachsen der maximalen el. Stromstärke in der EUF-80°C-Fraktion auf etwa 80mA im Vergleich zu Werten um ca. 10-12mA bei den vorliegenden Modelluntersuchungen mit A. dest. und den KCl-Vorlagen.

Auch ein in einem anderen Zusammenhang durchgeführter Versuch (UISCHNER-PEETZ, unveröffentlichte Institutsergebnisse), allerdings ohne Registrierung der elektrischen EUF-Betriebsfaktoren, bestätigt die Ergebnisse des früheren (PAULER u. NEUMANN, 1996) und der in dieser Abhandlung vorgelegten Modellversuche. Dieser im Jahre 1987 im Kontext mit Salinitätsversuchen im Feld durchgeführte Modellversuch sollte zeigen, nach welcher Zeitdauer die Wirkung einer Salzgabe zu einem Boden analytisch erfaßt werden kann. Hierzu wurden vor und unterschiedliche Zeiten nach dem Salzzusatz ($354\text{mg NaCl}100\text{g}^{-1}$ Boden) zu dem leichten Boden von Standort V die üblichen EUF-Analysen durchgeführt.

Wie den Daten zur K- und Ca-Extraktion entnommen werden kann (**Tab. 3**), wird durch den NaCl-Zusatz offenbar durch die damit ausgelöste Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit die K-Extraktion durch die EUF-20°C-Fraktion signifikant vermindert und durch die EUF-80°C-Fraktion signifikant erhöht. Dabei weist die EUF-K-Freisetzung bis 12 Stunden nach NaCl-Zusatz keine Abhängigkeit von der NaCl-Einwirkungsdauer auf.

Im Gegensatz zu Kalium werden in der EUF-80°C-Fraktion dagegen deutlich zunehmende Ca-Mengen freigesetzt, die auf einen mit zunehmender Einwirkungsdauer ansteigenden Na-bedingten Ca-Umtausch in dem untersuchten Boden zurückgehen sollten. Wie aus den Daten der **Tabelle 3** weiterhin hervorgeht, vermag die EUF-20°C-Fraktion die mit verlängerter NaCl-Einwirkungsdauer vermehrt ausgetauschten Ca-Mengen nicht freizusetzen. Dies dürfte vermutlich auf den bereits dargelegten Effekt der Abnahme der Elektrodenspannung bei maximaler el. Stromstärke infolge erhöhter el. Leitfähigkeit der Bodensuspension zurückzuführen sein.

Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, daß die K-Extraktionsleistung der EUF-Methode nach NaCl-Zusatz deutlich eingeschränkt wurde, vermutlich weil der deutlich zeitabhängige Na-bedingte Ca-Austausch die elektrische Leitfähigkeit der Bodensuspension ansteigen ließ (s.S. 24, 25).

Tab. 3: EUF-K- und -Ca-Extraktion vor und unterschiedliche Zeit nach einem NaCl-Zusatz ($354\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$) zu dem leichten Boden von Standort V aus dem hessischen Ried (Proben 1986 von unberechneten Parzellen, Oberboden 0-30cm; EUF: 30Min./ 20°C / $200\text{V}\leq 15\text{mA}$ und 5Min./ 80°C / $400\text{V}\leq 150\text{mA}$)

EUF-Analyse vor bzw. nach NaCl-Zusatz	EUF-Fraktion	K ($\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$)	Ca ($\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$)
<u>vor NaCl-Zusatz</u>	20°C	8.22 ± 1,07	8.04 ± 1,16
	80°C	3.81 ± 0,03	6.60 ± 0,35
<u>1.5 Std. nach NaCl-Zusatz</u>	20°C	4.53 *** ± 0.34	6.66 - ± 0,50
	80°C	8.43*** ± 0.26	17.81 - ± 5,28
<u>3.0 Std. nach NaCl-Zusatz</u>	20°C	4.48 *** ± 0.10	5.53 - ± 0,59
	80°C	7.85 *** ± 0.32	19.97 - ± 3,20
<u>6.0 Std. nach NaCl-Zusatz</u>	20°C	4.27 *** ± 0.29	8.59 - ± 3,77
	80°C	7.29 *** ± 3.75	19.84 - ± 5,01
<u>12 Std. nach NaCl-Zusatz</u>	20°C	4.41 *** ± 0.11	6.17 - ± 0,38
	80°C	7.61 *** ± 0.04	26.57 * ± 1,09
<p>Signifikanz der NaCl-Wirkung gegenüber der jeweiligen Kontrolle (vor NaCl-Zusatz):</p> <p>- nicht signifikant * signifikant ($P\leq 5\%$) *** höchst signifikant ($P\leq 0.1\%$)</p>			

4.2.) EUF-Untersuchung von Böden aus dem Hessischen Ried

Im folgenden soll der Frage nachgegangen werden, ob die in den Modelluntersuchungen erhaltenen Befunde für die Praxis der EUF-Bodenuntersuchung relevant sind. Zunächst soll daher der Verlauf der el. Stromstärke während der EUF-Analyse von Bodenproben der Parzellen-Standorte aus dem Hessischen Ried dargestellt und mit den Ergebnissen der Modellversuche (s. 4.1.) diskutiert werden (s. Abb. 9).

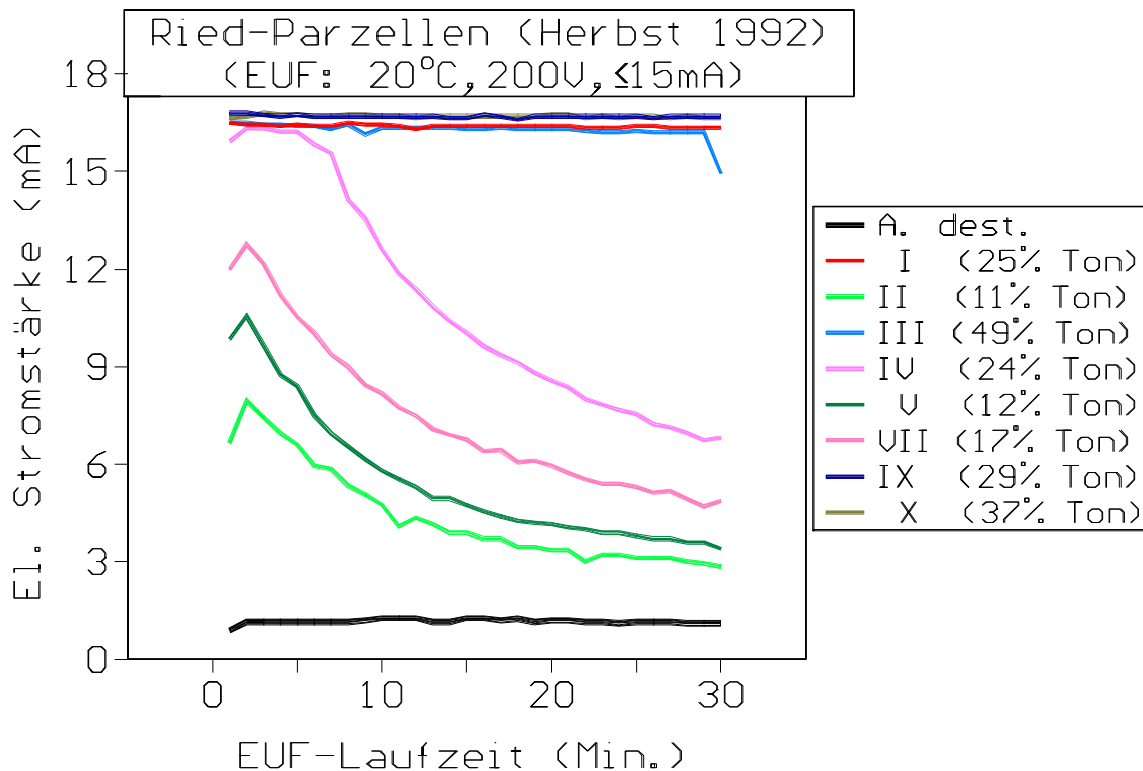


Abb. 9: Verlauf der el. Stromstärke während der üblichen EUF-20°C-Periode (30 Min./200V/≤15mA) bei Bodenproben der Parzellen-Standorte aus dem Hessischen Ried (Herbst 1992, unberechnete Kontrollparzellen, Oberboden 0-30cm)

Wie in Abbildung 9 zu erkennen ist, lassen nur die beiden leichten Standorte II und V sowie die mittleren Böden von Standort IV und VII einen nicht limitierten Verlauf der el. Stromstärke erkennen. Die übrigen Standorte I, III, IX und X weisen dagegen während der gesamten EUF-Analysendauer (30 Min.) maximale el. Stromstärken auf. Alle Böden haben am Ende der EUF-20°C-Periode el. Stromstärken von mindestens 3mA zu verzeichnen, was im Vergleich zu den niedrigen Werten für A. dest. (etwa 1mA, s. Abb. 3 u. 9) einen Abbruch der Ionenfreisetzung am Ende dieser Phase und einen Zuschlag von in der EUF-20°C-Fraktion nicht mehr freigesetzten Ionen in die nächst folgende Fraktion (EUF-80°C) bedeutet.

In Anbetracht maximaler el. Stromstärken bei der Hälfte der untersuchten Böden lag die Prüfung nahe, welche Auswirkungen eine Verlängerung der EUF-Analysendauer auf den Verlauf der el. Stromstärke als Indiz für den Ionen-Gesamttransport während der EUF-Analyse haben würde. Dabei wurde die EUF Untersuchung bei $20^{\circ}\text{C}/200\text{V}/\leq 15\text{mA}$ gewählt, um zunächst zu ermitteln, nach welcher Zeitspanne das austauschbare Ionenkontingent der Böden, vor allem von Kalium und Calcium, als entfernt zu betrachten ist, bevor die EUF-Extraktion selektiv gebundener Ionenanteile (z.B. Kalium) ohne Erfassung austauschbarer Anteile begonnen werden könnte (s. Methodenteil) (**Abb. 10**).

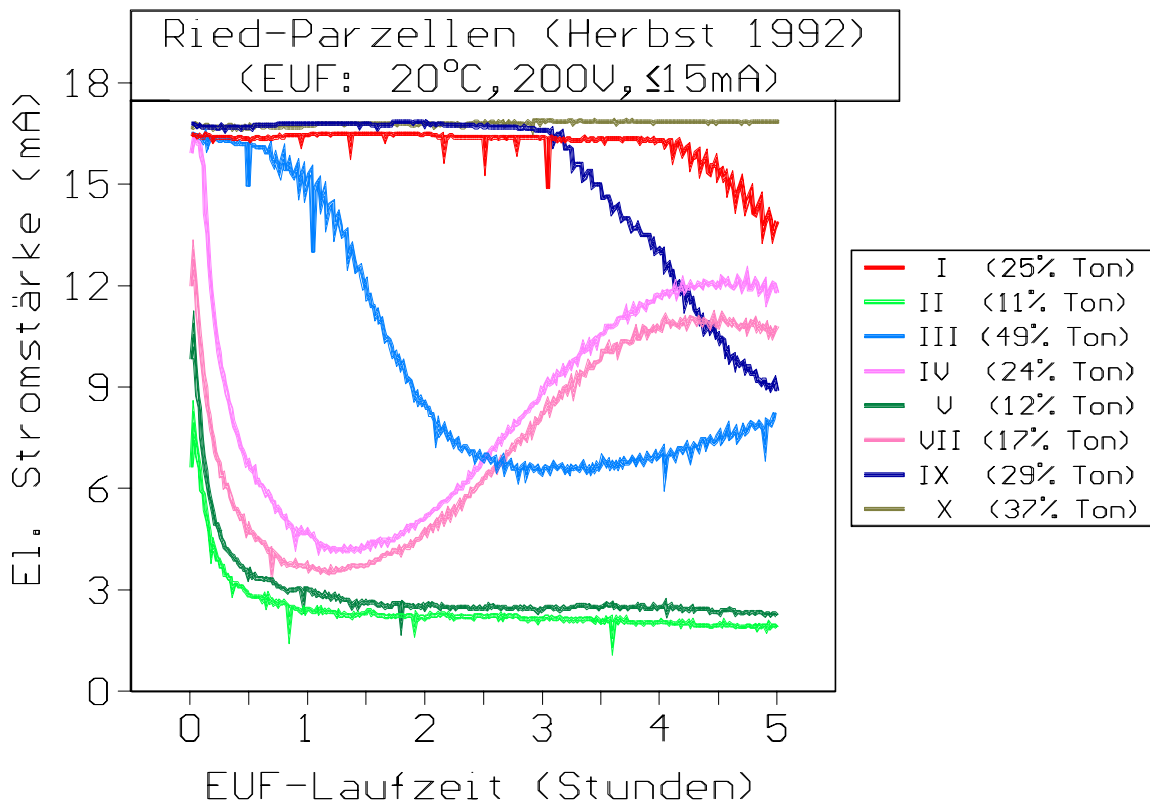


Abb. 10: Verlauf der el. Stromstärke während verlängerter EUF-Analysen ($20^{\circ}\text{C}/200\text{V}/\leq 15\text{mA}$) von Böden der Parzellen-Standorte im Hessischen Ried (Herbst 1992, unberechnete Kontrollflächen, Oberboden 0-30cm)

Auch nach einer Analysendauer von 5 Stunden (bei einer Fraktionsentnahme nach jeweils 30 Min.) weisen nur die Böden der beiden leichten Standorte II und V eine weitergehende Ionenentleerung auf, während die mittleren Standorte IV und VII nach anfänglichem Abfall einen breiten Neuanstieg der el. Stromstärke erkennen lassen. Bei den Böden, die während der üblichen EUF- 20°C -Phase maximale el. Stromstärken aufwiesen (vgl. **Abb. 9**), fällt diese zuerst bei dem schwersten Boden III nach etwa 30 Minuten ab, bei Standort IX aber erst nach 3 Stunden und bei Standort I nach 3.5 Stunden. Bei Standort X verbleibt die el. Stromstärke während 5 Stunden auf höchstem Niveau.

Während die el. Stromstärke bei den leichten Böden II und V unter etwa 3mA kontinuierlich abflacht, ist innerhalb von 5 Stunden bei den mittleren Böden der Standorte IV und VII und bei dem schwersten Boden von Standort III sogar ein Wiederanstieg der el. Stromstärke zu erkennen. Die Entleerung austauschbarer Ionenanteile ist demnach, außer bei den leichten und mittleren Böden, keine Funktion des Tongehaltes. Der schwerste Boden von Standort III (49% Ton) enthält offenbar geringere Ionengehalte als die Böden von Standort I, IX und X bei geringerem Tongehalt. Auch nach 5 Stunden EUF-Dauer kann nicht entschieden werden, wie die weitere Ionenentleerung durch das EUF-Verfahren bei diesen Böden weiter fortschreitet.

Die Kinetik der K-Extraktion (**Abb. 11**) ist bei den beiden leichten Standorten II

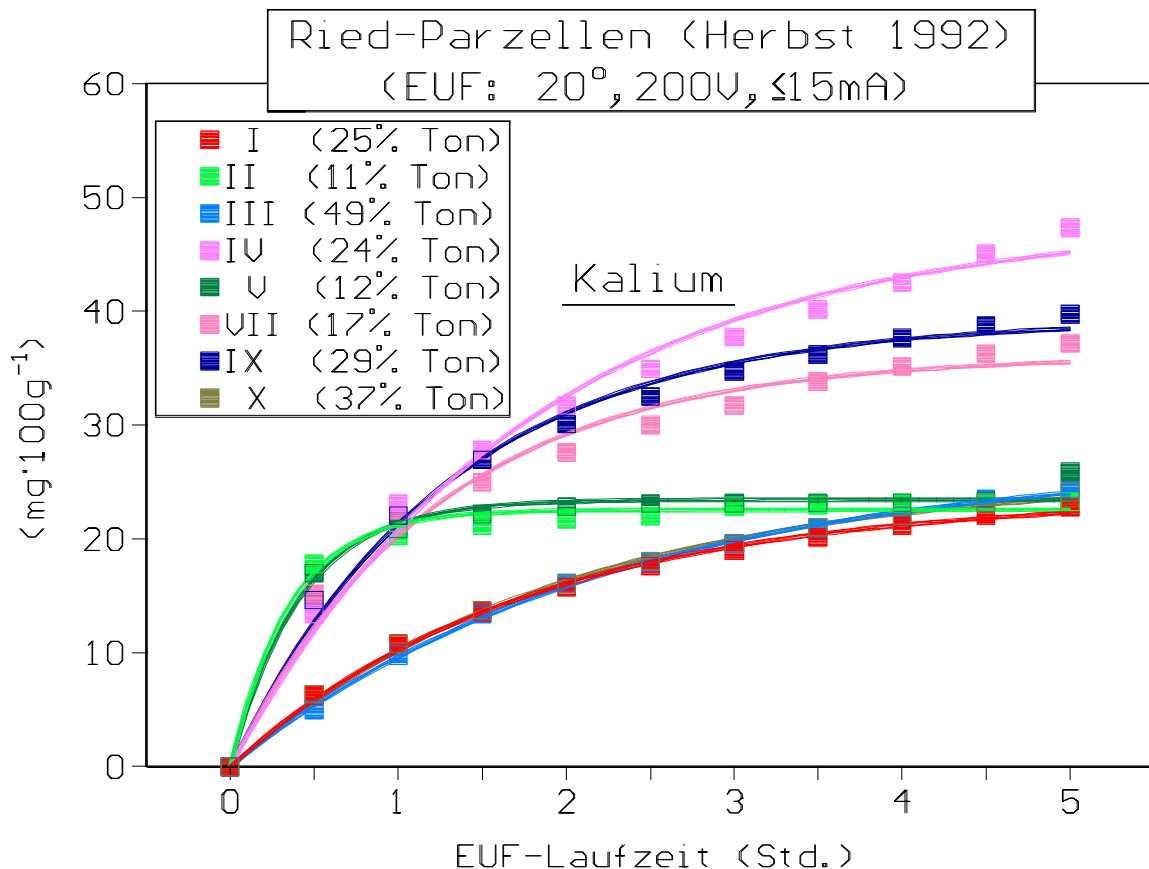


Abb. 11: K-Extraktion während verlängerter EUF-Analysen (300Min./20°C/200V/≤15mA) aus den Böden der Versuchsstandorte im Hessischen Ried (Herbst 1992, unberegnete Kontroll-Parzellen, Oberboden 0-30cm)

und V entsprechend dem Verlauf der el. Stromstärke (s. **Abb. 10**) erwartungsgemäß am steilsten. Nach etwa 1 Stunde ist Kalium fast vollständig aus diesen beiden Böden extrahiert. Die K-Extraktion aus den mittleren Böden IV, VII und IX weist dagegen eine verzögerte Kinetik auf. Bei den Böden I, III und X ist die K-Freisetzung besonders stark verlangsamt und verläuft daher nahezu linear. Dabei gehorcht die K-Freisetzung aus allen untersuchten Böden dem exponentiellen Verlauf, den auch GRIMME (1979) gefunden und unter Verwendung der exponentiellen Gleichung $d=D(1-EXP(-kT))$ approximiert hat.

Im übrigen hat auch GRIMME (1978) Kalium während verlängerter EUF-Analysendauer (5 Std./20°C) extrahiert. Auch er fand, daß die dabei zu extrahierenden K-Mengen nahezu dem (bei uns nach MEHLICH (1942) bestimmten) austauschbaren Kalium entsprechen (**Tab. 4**). Diese Auffassung

Tabelle 4: Auswertung des während verlängerter EUF-Analysendauer weitgehend exponentiellen Verlaufs der K-Extraktion (Proben aus Herbst 1992; s. Abb. 11) im Vergleich zu den Mittelwerten (1981-1988) des nach MEHLICH (1942) bestimmten austauschbaren Kaliums in den Böden der Parzellen-Standorte im Hessischen Ried (EUF: 300Min./20°C/200V/ <15mA)

Standorte	austauschbares K (mg·100g ⁻¹ ; n. <i>Mehlich, 1942</i>)	-----d=D(1-e ^(-kt)) -----			% von D in	
		D (mg·100g ⁻¹)	k (10 ⁻³)	t _{0.5} (Min.)	EUF 0-30'	EUF 0-300'
I	18.9 ± 4.6	23.7	9.5	73	25	94
II	25.5 ± 7.7	24.2	35.1	20	65	100
III	29.1 ± 11.3	27.0	7.4	94	20	89
IV	30.5 ± 13.0	47.9	9.5	73	25	94
V	30.5 ± 12.0	23.1	42.7	16	72	100
VII	40.3 ± 13.6	36.1	13.8	50	34	98
IX	37.5 ± 10.2	39.2	13.1	53	32	98
X	22.6 ± 12.0	25.6	8.5	82	23	92

wird durch die Beobachtung GRIMME's (1978) unterstützt, daß in Böden mit selektiver K-Bindung (hier z.B. Standort III) eine mehrphasige kumuliert aufgetragene K-Desorptionskurve während verlängerter EUF-Extraktionsdauer bei 20°C zu finden ist. In den vorliegenden Daten (s. **Abb. 11**) sind mehrphasige K-Desorptionskurven nicht zu erkennen, so daß dabei von austauschbarem Kalium auszugehen ist.

Obwohl bei den leichten Böden von Standort II und V die schnellste K-Freisetzung erfolgt ist und demgemäß die kürzeste Zeit zum Erreichen der halbmaximalen K-Desorption ($D/2$) (= "Halbwertszeit" $t_{0,5}$ (s. **Tab. 4**)) vorliegt, sind während der üblichen EUF-Extraktionsdauer (30 Min.) in der EUF-20°C-Fraktion nur ca. 70% des austauschbaren K-Gehalts zu extrahieren. Die schwereren Böden mit verzögerter K-Überführungskinetik weisen hier weit niedrigere Prozentwerte auf. Nach den Ergebnissen der zu Beginn vorgestellten Modelluntersuchungen (s. **4.1.**) bedeutet dies, daß bei allen untersuchten Böden die EUF-80°C-Fraktion als Index für das Vorliegen selektiv gebundenen Kaliums (NÉMETH u. ZIEGLER, 1988) auch noch austauschbares Kalium enthalten sollte. Auch VENTER (1985) vertritt diese Meinung.

Im Gegensatz zur K-Extraktion erfolgte die Ca-Freisetzung aus den untersuchten Böden während verlängerter EUF-Analysen nahezu geradlinig. Nur der schwerste Boden III läßt eine schwach exponentielle Kinetik der Ca-Freisetzung erkennen (**Abb. 12**).

Aufgrund des weitgehend linearen Extraktionsverhaltens der verlängerten EUF-Analyse war es für die Ca-Extraktion nicht möglich, die exponentielle Funktion $d=D(1-EXP(-kT))$ wie für Kalium anzupassen sowie die durch die EUF-Methode maximal erfaßbare Ca-Extraktion (D-Wert) zu berechnen. Demzufolge wurde die lineare Funktion $d=A+BT$ an die kumulativ aufgetragenen Ca-Extraktionsdaten approximiert und in **Tabelle 5** die nach 30 bzw. 300 Minuten EUF-Extraktionsdauer berechneten Ca-Mengen in Klammern eingetragen.

Durch Approximation der exponentiellen Funktion $d=D(1-EXP(-kT))$ an die kumulative K-Extraktion bzw. der linearen Funktion $d=A+BT$ an die weitgehend linearen Ca-Extraktionskurven konnte für alle Böden im EUF-Verlauf die differentiellen K- und Ca-Freisetzungsraten ($mg \cdot 100g^{-1} \cdot Min^{-1}$) berechnet werden.

Zu EUF-Beginn (1. EUF-Minute; **Abb. 13**) fällt das spiegelbildliche Verhalten der berechneten EUF-K- und Ca-Extraktionsraten aus den untersuchten Böden auf. Bei Standorten mit hoher Ca-Freisetzungsraten sind nur geringe K-Extraktionsraten festzustellen ($r=-0.77***$). Nur die Standorte IV und VII machen davon mit etwa gleich hohen Transferraten eine Ausnahme. Ist die Ca-Extraktionsrate hoch, so ist auch eine hohe el. Leitfähigkeit zu EUF-Beginn ge-

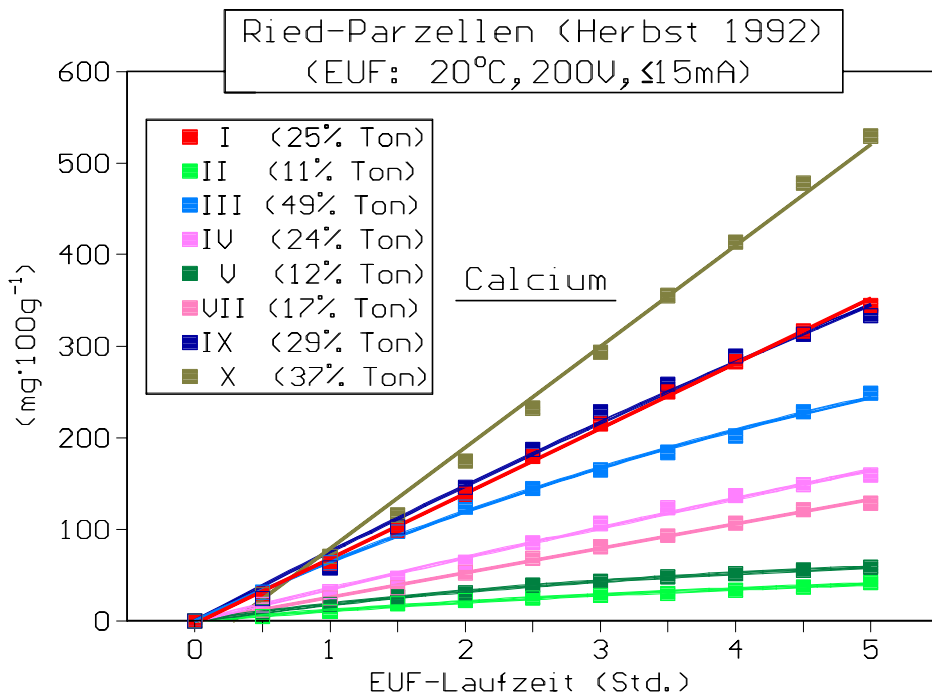


Abb. 12: Ca-Extraktion während verlängerter EUF-Analysen (300Min./20°C/200V/≤15mA) aus den Böden der Parzellen-Standorte im Hessischen Ried (Herbst 1992, unberegnete Kontroll-Parzellen, Oberboden 0-30cm)

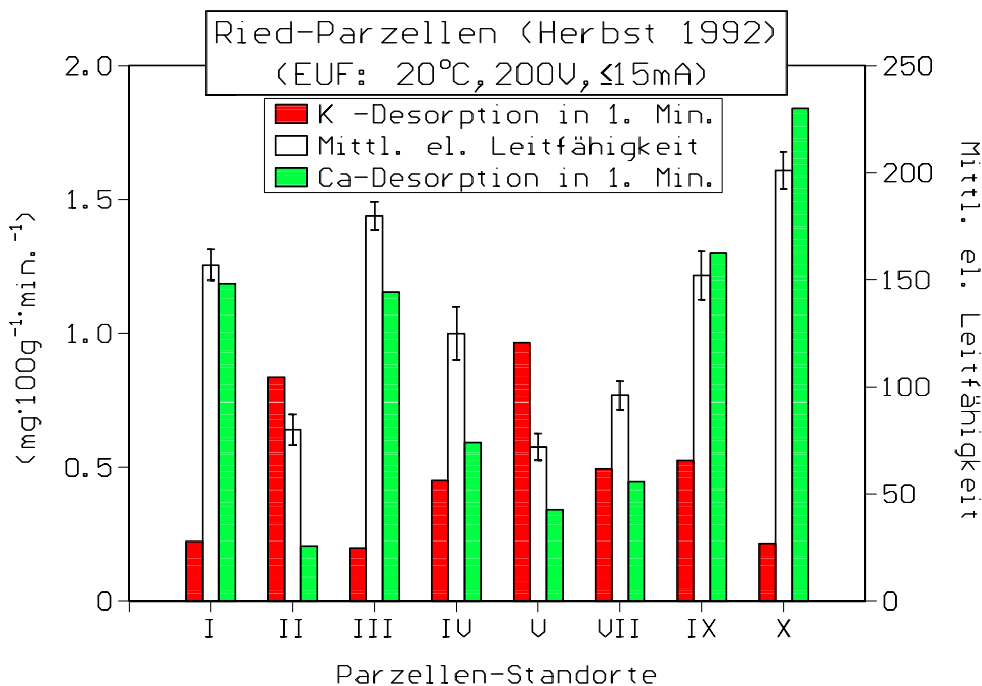


Abb. 13: Berechnete K- und Ca-Extraktionsraten während der ersten EUF-Minute (20°C/200V/≤15mA) sowie die el. Leitfähigkeit zu EUF-Beginn für die Parzellen-Standorte im Hessischen Ried (Herbst 1992, unberegnete Kontrollparzellen, Oberboden 0-30cm)

Tabelle 5: Auswertung des während verlängerter EUF-Analysendauer weitgehend linearen Verlaufs der Ca-Extraktion (Proben Herbst 1992, s. Abb. 13) im Vergleich zu den Mittelwerten (1981-1988) des nach MEHLICH (1942) bestimmten austauschbaren Calciums in den Böden der Parzellen-Standorte im Hessischen Ried (EUF: 300Min./20°C/200V/ ≤15mA)

Standorte	austauschbares Ca (mg·100g ⁻¹); (MEHLICH, 1942)	-----d=D(1-e ^(-kt)) -----			% von D (d) in	
		D (d, 300Min.) (mg·100g ⁻¹)	k (10 ⁻³)	t _{0,5} (Min.)	EUF 0-30'	EUF 0-300'
I	402 ± 120	(354)	(lin: d=-3.11+1.19t)		(9)	
II	47.0 ± 28	(42)	(lin: d= 2.89+0.13t)		(16)	
III	480 ± 146	464	2.49	279	7	53
IV	160 ± 21	(168)	(lin: d= 0.35+0.56t)		(10)	
V	51.5 ± 40	(66)	(lin: d= 5.65+0.20t)		(18)	
VII	106 ± 51	(134)	(lin: d=-0.97+0.45t)		(9)	
IX	294 ± 67	(356)	(lin: d=-1.19+1.19t)		(10)	
X	499 ± 140	(521)	(lin: d=-31.3+1.84t)		(5)	

geben (r=0.95***), die andererseits in einer negativen Beziehung zur Rate der K-Extraktion aus den einzelnen stark unterschiedlichen Böden während der ersten EUF-Minute steht (r=-0.89***).

Daß diese Faktoren für die EUF-20°C-K-Extraktion von großer Bedeutung sind, wird in der multiplen linearen Regressionsanalyse bestätigt (**Abb. 14**). Bei den untersuchten Böden aus dem Hessischen Ried ist dabei die bodenspezifische Varianz der K-Extraktion in Fraktion EUF-20°C nahezu vollständig aufzuklären, wenn neben dem Tongehalt der Böden die aus den aufgezeichneten elektrischen

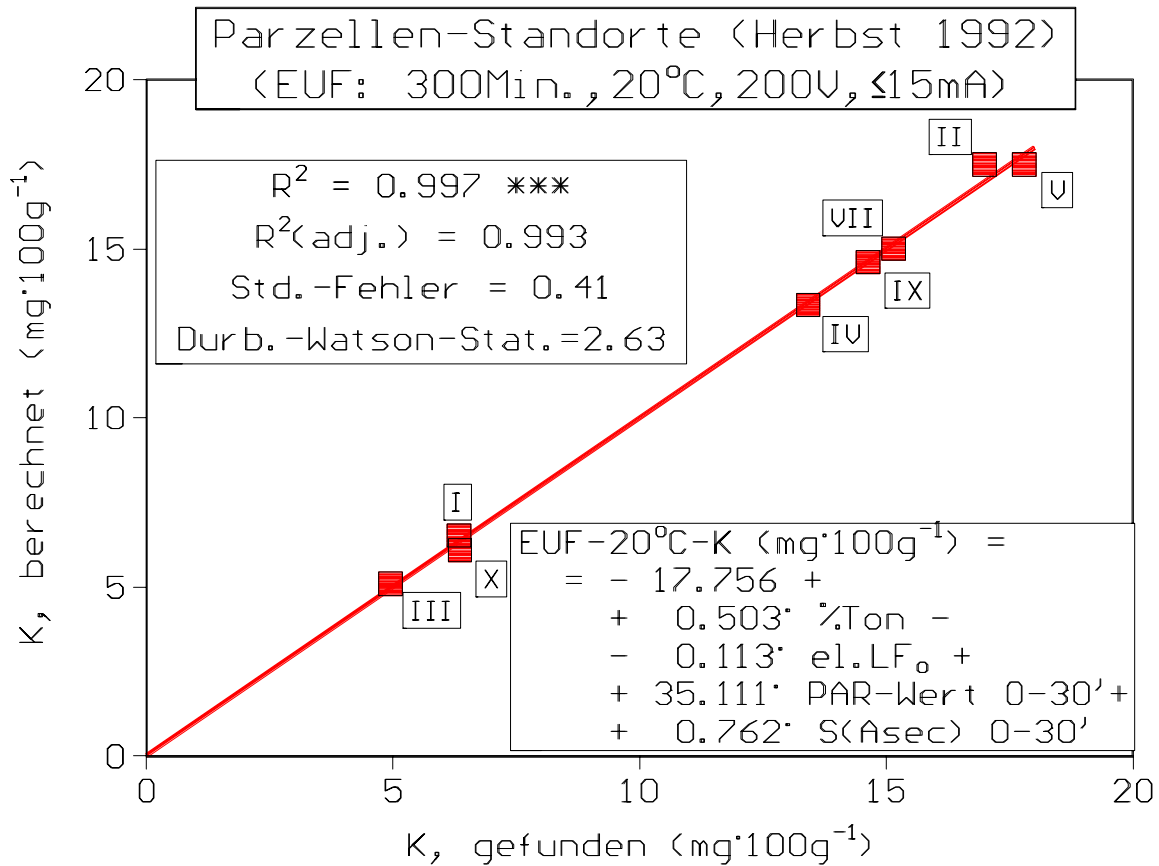


Abb. 14: Ergebnis multipler linearer Regressionsanalysen zur Aufklärung der Standort-spezifischen Varianz der in der üblichen EUF-20°C-Fraktion extrahierten K-Gehalte in den Böden der Parzellen-Standorte im Hessischen Ried (Herbst 1992, unberechnete Kontroll-Parzellen, Oberboden 0-30cm)

Betriebsfaktoren nach 120 Sekunden berechnete el. Leitfähigkeit (el. LF₀), die während den ersten 30 Minuten gefundenen Stromstärkesummen und die Relation der gefundenen K-Gehalte zu den EUF-20°C-Mg- und Ca-Gehalten (PAR-Wert) in Ansatz gebracht werden. Wie **Abbildung 14** zeigt, entsprechen die nach der multiplen Regressionsgleichung berechneten K-Gehalte weitgehend der beobachteten K-Freisetzung aus den einzelnen Böden.

Bei den untersuchten Böden besteht weiterhin eine weitgehende Übereinstimmung in der Gesamtmenge der während verlängerter EUF-Analyse innerhalb 30 Minuten extrahierten Kationen Kalium, Magnesium und Calcium und dem gemessenen Ladungsträger-Gesamttransport, der sich aus den berechneten Stromstärkesummen ($\sum(Asec)$) nach jeweils 30 Minuten ergibt (**Abb. 15** und **16**). Bei dem Vergleich dieser beiden Abbildungen wird andererseits aber auch deutlich, daß im Verlauf der verlängerten EUF-Analyse neben diesen drei Kationen noch weitere Ionen extrahiert worden sind. Dies

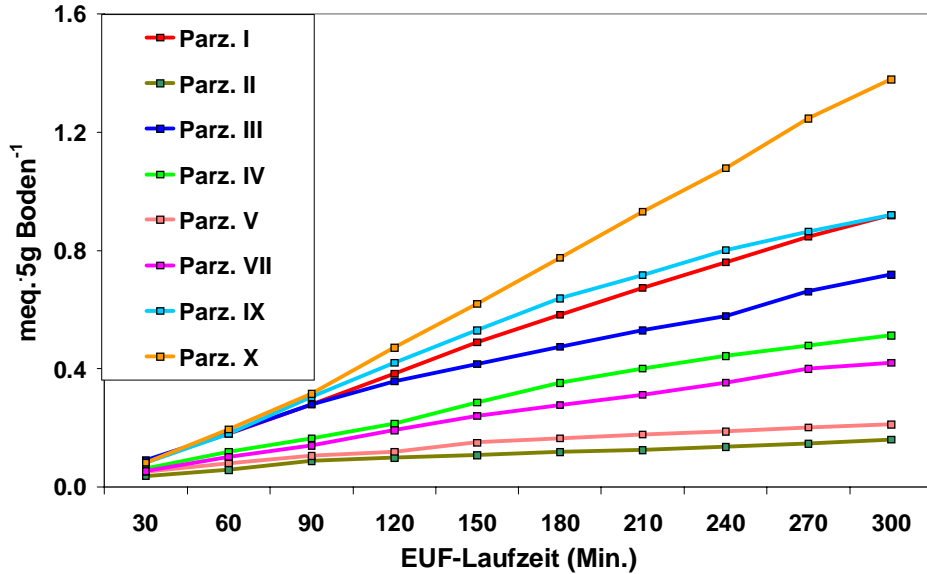


Abb. 15: Kumuliert dargestellte K-, Mg- und Ca-Gesamtextraktion in 30 Min.-Fraktionen während verlängerter EUF-Analyse (300Min./20°C/200V/≤15mA) von Böden der Parzellen-Standorte aus dem Hessischen Ried (Herbst 1992, unberechnete Kontroll-Parzellen, Oberboden 0-30cm)

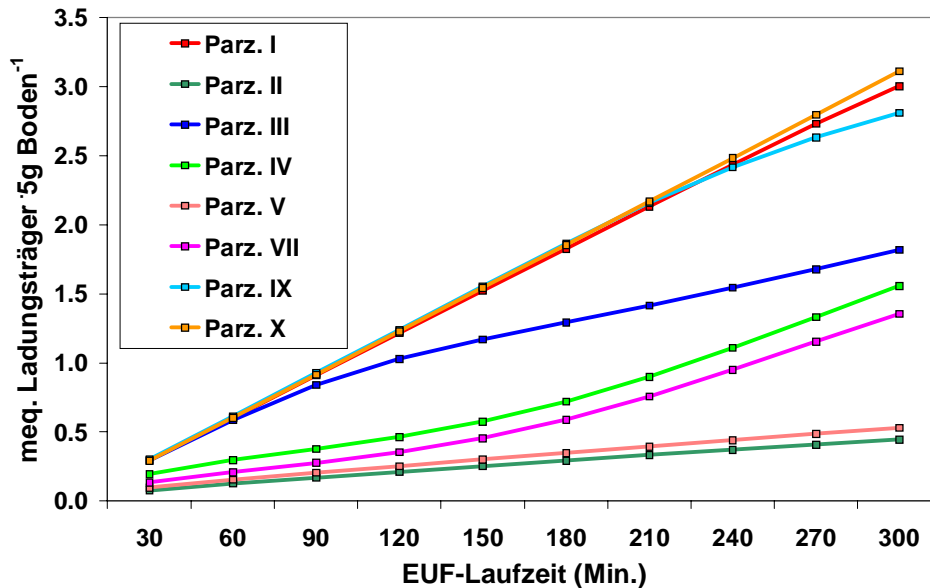


Abb. 16: Kumuliert dargestellter Ladungsträger-Gesamttransport, berechnet aus der el. Stromstärke während jeweils 30 Min. ($\Sigma(Asec)$), im Verlauf verlängerter EUF-Analysen (300Min./20°C/200V/≤15mA) von Böden der Parzellen-Standorte aus dem Hessischen Ried (Herbst 1992, unberechnete Kontroll-Parzellen, Oberboden 0-30cm)

trifft besonders für die Standorte I und IX zu, deren Ladungsträger-Gesamttransport, ähnlich wie bei Standort X, Maximalwerte aufweist, während die K-, Mg- und Ca-Gesamtextraktion etwa nach der 90. Minute deutlich exponentiell abflacht. Auch die Böden der Standorte IV und VII weisen nach der 120.-150. Minute einen exponentiell ansteigenden Ladungsträger-Gesamttransport auf, während die K-, Mg- und Ca-Gesamtextraktion nur linear weiter ansteigt. Um welche Ionenarten es sich dabei handelt, wurde vorerst nicht untersucht.

Wie die **Abbildung 13** zeigte, verlaufen die EUF-Überföhrungsraten für Kalium und Calcium zu Beginn der verlängerten EUF-Analyse der untersuchten Böden diametral entgegengesetzt. Diese Feststellung trifft auch für die gesamte Zeitspanne zu, in der die Kaliumüberföhrung bei den leichteren Böden überwiegt (**Abb. 17**). Böden mit prozentual hoher EUF-K-Extraktionsleistung (Standorte II, V, IV und VII) weisen bis etwa zur 120. Minute einen prozentual relativ geringen Ca-Transfer auf. Nach diesem Zeitpunkt dominiert die Ca-Extraktion auf allen Böden bis zur 300. Minute der verlängerten EUF-Analysen bei 20°C. Bei den Standorten X, I und IX überwiegt die Ca-Extraktion bereits von Beginn der EUF-Analysen an, so daß nur eine prozentual sehr geringe K-Extraktion fast während der gesamten EUF-Laufzeit in Erscheinung treten kann.

Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß bei Ca-reichen Standorten in Anbetracht der bei hohen Ca-Gehalten meist vorzufindenden hohen Werte der elektrischen Leitfähigkeit (s.S. 23 und **Abb. 13**) die K-Überföhrung in der EUF-Analyse (20°C) behindert sein kann (s. **4.3.**).

4.3.) Die Kinetik der Ionenüberführung während der EUF wird von der aktuellen Ionenkonzentration der Bodensuspension bestimmt

Bei den früheren Modelluntersuchungen (s. 4.1.) war zu beobachten, daß ein NaCl-Zusatz zu einem leichten Boden (Standort V, 12% Ton) das EUF-Extraktionsverhalten eines schweren Bodens (Standort III, 49% Ton) simulieren kann (**Abb. 18**).

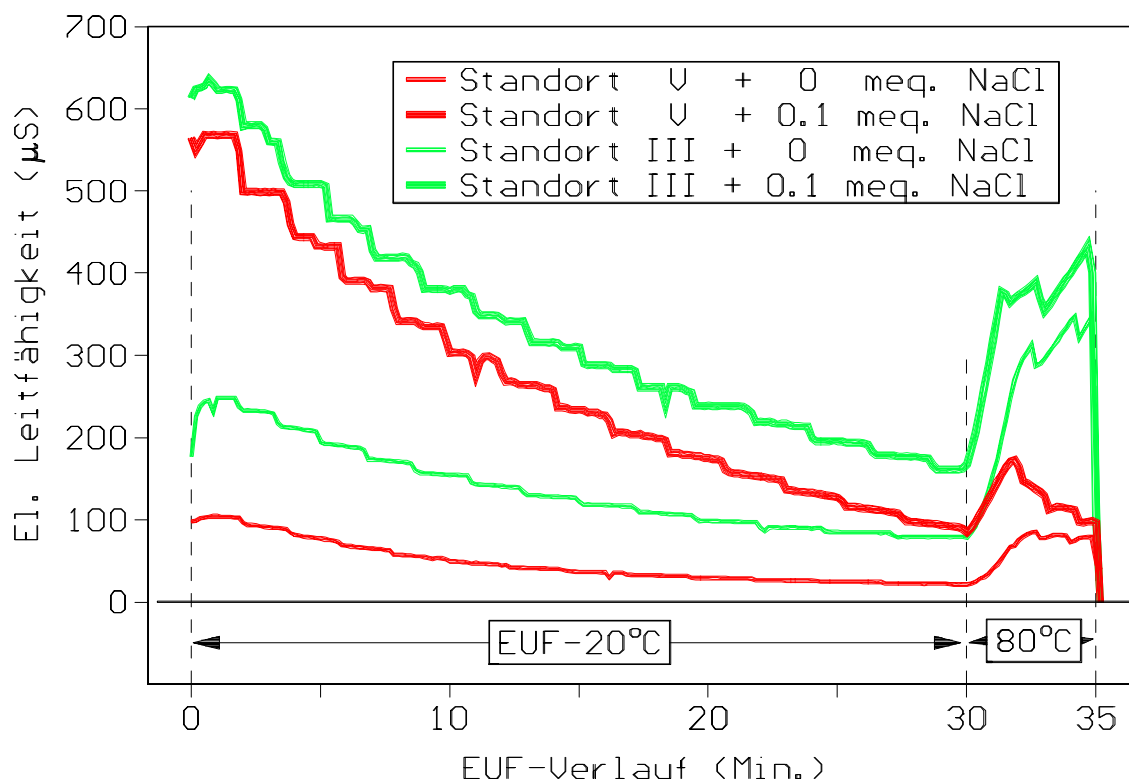


Abb. 18: Verlauf der aus el. Spannung und el. Stromstärke berechneten el. Leitfähigkeit während der üblichen EUF-Analyse eines leichten (V) und eines schweren Bodens (III) mit und ohne Zusatz von 0.1meq. NaCl

Bei den beiden unterschiedlichen Bodenarten wird die el. Leitfähigkeit durch NaCl-Zusatz bis auf ca. 600 μS zu EUF-Beginn erhöht. Während der üblichen EUF-20°C-Periode kommt es bei beiden Böden zu einer weitgehend parallel verlaufenden Verminderung der el. Leitfähigkeit bei annähernd gleicher Änderungsrate, die den Unterschied im Niveau der el. Leitfähigkeit bei beiden Böden nahezu aufrechterhält.

Im übrigen wurde auch hier (s. **Abb. 18**) der infolge NaCl-Zusatz anwachsende Anteil freier Ionen, der am Ende der 20°C-Phase nicht vollständig in die 20°C-Fraktion gelangen konnte, zur EUF-80°C-Fraktion zugeschlagen, was an einer

entsprechend ansteigenden el. Leitfähigkeit während dieser Phase zu erkennen ist (s.a. **4.1.**).

Wenn es demnach möglich ist, durch Ionenzusatz zu einem leichten Boden das EUF-Extraktionsverhalten eines schweren Bodens zu simulieren, sollte es umgekehrt auch möglich sein, durch Ionenentzug bei einem schweren Boden die EUF-Extraktionsbedingungen für einen leichten Boden zu etablieren. Die einfachste Möglichkeit in der EUF-Analyse, einem Ansatz Ionen zu entziehen, besteht in einer Verminderung der Bodeneinwaage (**Abb. 19**).

Die **Abbildung 19** läßt an den aufgezeichneten Werten der el. Stromstärke erkennen, daß bei Bodeneinwaagen von 5.0 und 0.5g, außer bei den Standorten I, IX und X, bei denen noch ein weiterer "Ionenentzug" vorgenommen werden müßte, z.B. für den Standort III tatsächlich ähnliche EUF-Extraktionsbedingungen wie für die leichten Böden von Standort II oder V zu erhalten sind.

Im folgenden soll der Einfluß der bei Standort III durch Senkung der el. Stromstärke infolge „Ionenentzug“ zu etablierenden Extraktionsbedingungen auf die EUF-Extraktion der geprüften Kationen Kalium und Calcium beschrieben werden.

Wie aus den **Tabellen 6 und 7** zu entnehmen ist, sind innerhalb der ersten 30 Minuten (20°C, 200V, $\leq 15\text{mA}$) bei reduzierter Bodeneinwaage gegenüber der üblichen Einwaage von 5g erheblich mehr Kalium (s. **Tab. 6**) und vor allem Calcium (s. **Tab. 7**) durch die EUF-Methode zu extrahieren.

Auch NÉMETH (1976) beschreibt diesen Zusammenhang zwischen Bodeneinwaage und der pro Zeiteinheit zu extrahierender Ionenmenge. Aber NÉMETH hat nicht explizit darauf hingewiesen - auch ist aus der Literatur kein entsprechender Hinweis darauf bekannt -, daß unter den Bedingungen einer reduzierten Bodeneinwaage eine größere Ionenüberführung zu erzielen ist, weil die Kinetik der Ionenüberführung in der EUF-Apparatur verändert wird, wenn unterschiedlich hohe Ionengehalte in der Bodensuspension vorliegen. Bei verminderter Bodeneinwaage liegt offenbar eine verringerte Ionenstärke in der Bodensuspension der EUF-Apparatur vor, wodurch offenbar infolge von verminderter Ionenkonkurrenz eine erhöhte Ionenüberführung in der EUF-Analyse zu erzielen ist.

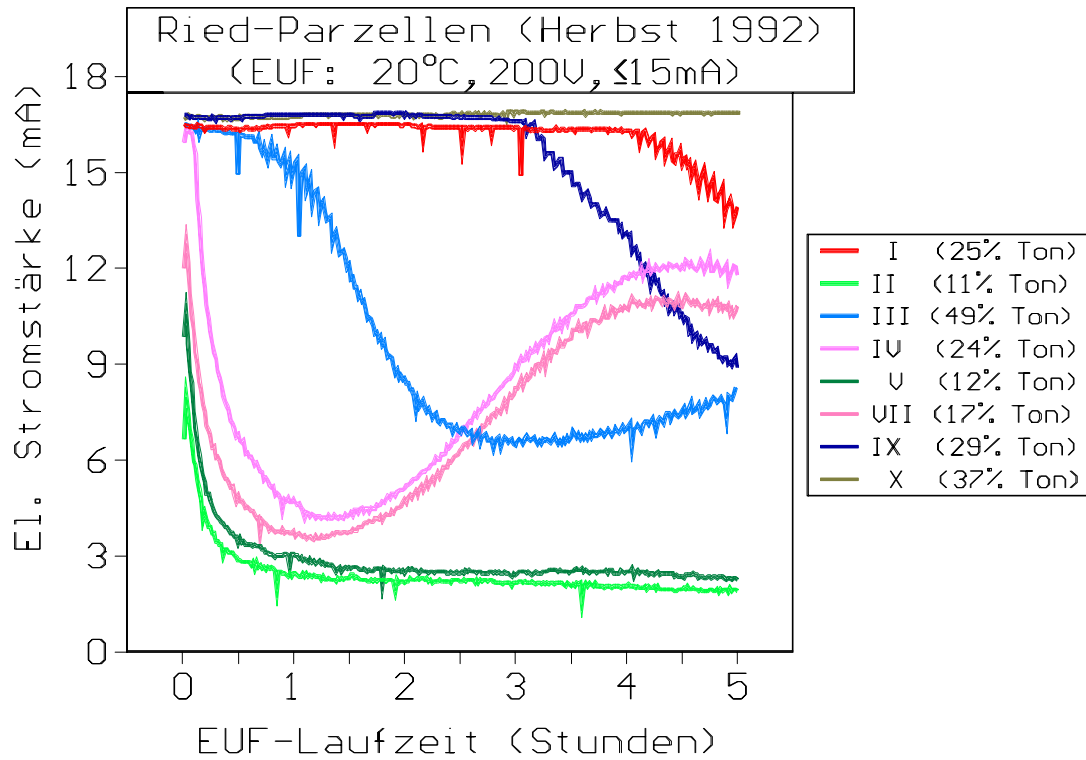
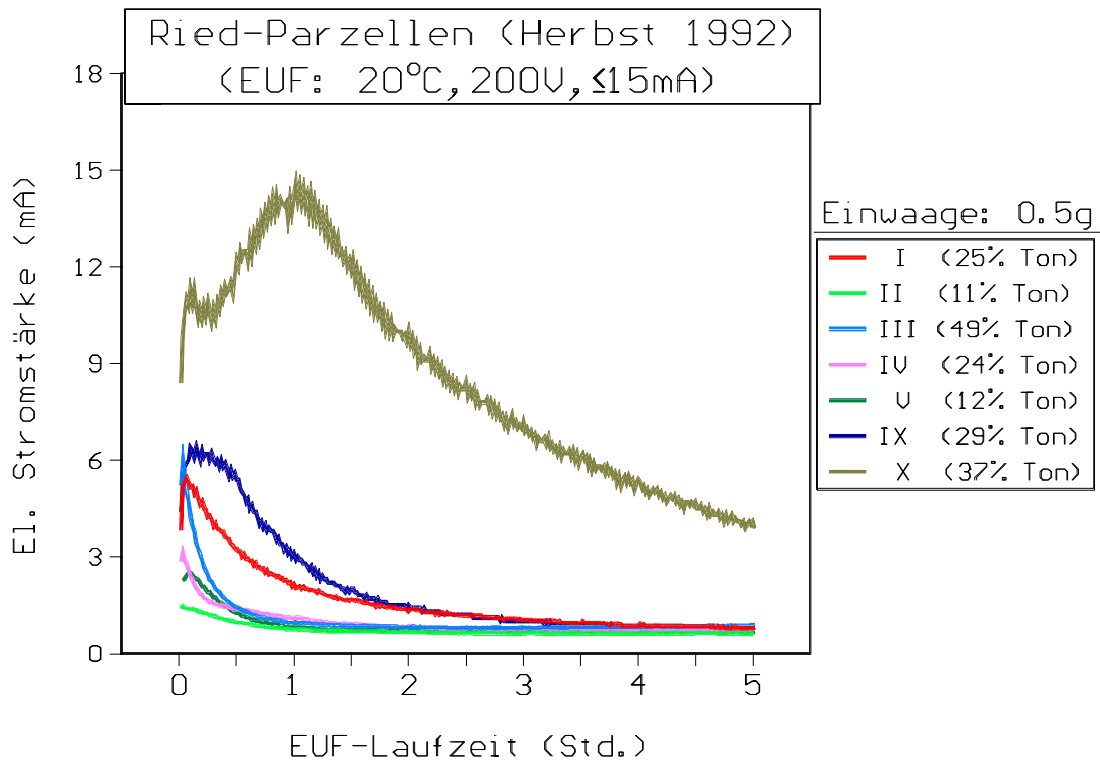


Abb. 19: Vergleich des Verlaufs der el. Stromstärke während verlängerter EUF-Analysen von unterschiedlichen Böden aus dem Hessischen Ried bei Bodeneinwaagen von 5.0g (oben = Abb. 10) und 0.5g (unten) (Proben Herbst 1992, EUF 5 Std. bei 20°C/200V/≤15mA)



Tab. 6: EUF-K-Extraktion (30Min./20°C/200V/≤15mA) aus den Böden der Parzellen-Standorte im Hessischen Ried bei normaler und reduzierter Bodeneinwaage (Bodenproben Herbst 1992, Oberboden)

Standorte	Bodeneinwaage	
	5.0g (mg100g ⁻¹)	0.5g
I	6.3 ± 0.1	23.0 ± 0.4
II	17.8 ± 0.6	28.7 ± 0.9
III	5.0 ± 0.4	19.1 ± 2.8
IV	16.4 ± 4.1	32.0 ± 5.7
V	17.0 ± 0.1	31.3
VII	15.2 ± 1.2	n.b.
IX	14.6 ± 1.2	38.0 3.8
X	6.4 ± 0.1	26.7

Tab. 7: EUF-Ca-Extraktion (30Min./20°C/200V/≤15mA) aus den Böden der Parzellen-Standorte im Hessischen Ried bei normaler und reduzierter Bodeneinwaage (Bodenproben Herbst 1992, Oberboden)

Standorte	Bodeneinwaage	
	5.0g (mg100g ⁻¹)	0.5g
I	29.4 ± 0.1	131 ± 21
II	4.78 ± 1.03	15.3 ± 4.7
III	31.5 ± 3.0	83.4 ± 1.9
IV	12.9 ± 1.3	43.3 ± 0.9
V	10.2 ± 0.3	26.7
VII	12.1 ± 4.6	n.b.
IX	24.3 ± 1.2	151 ± 22
X	28.3 ± 2.6	250

Wie aus **Abbildung 20** zu ersehen ist, wird bei verminderter Ionenkonzurrenz in

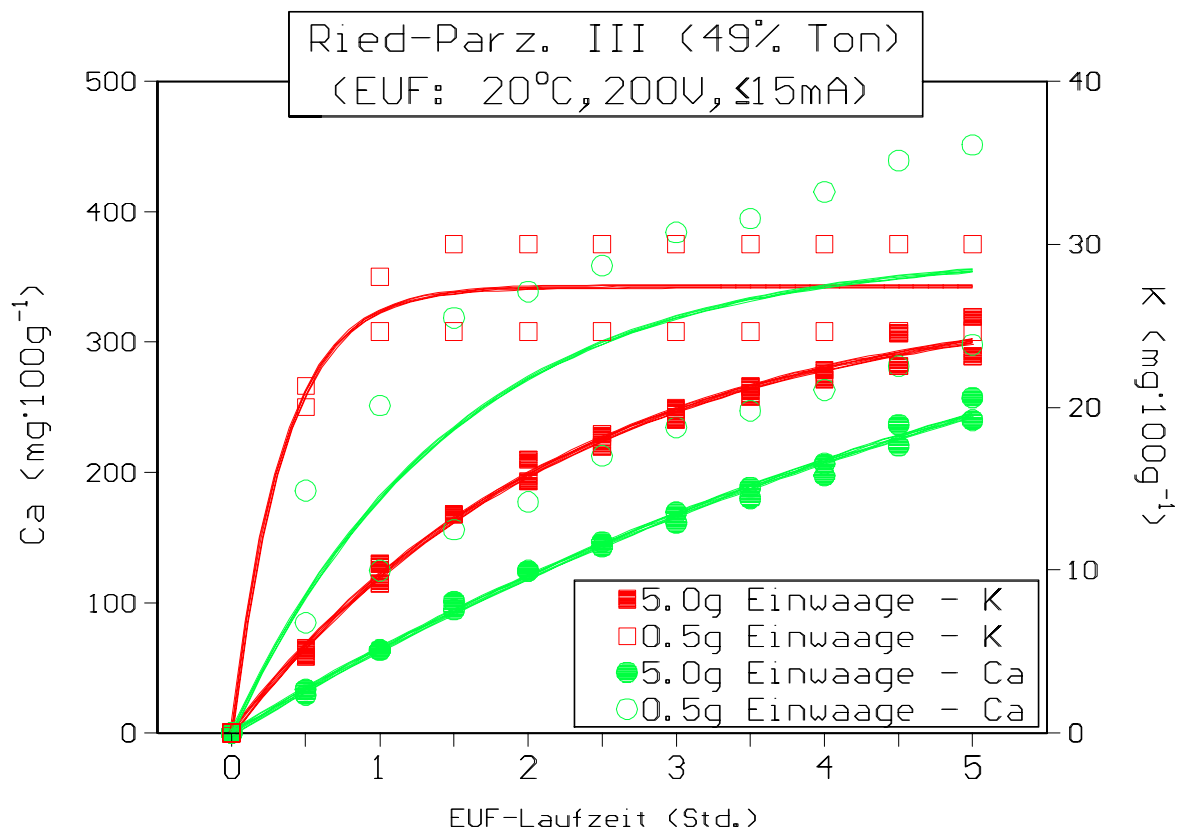


Abb. 20: Änderung der K- und Ca-Überführungskinetik bei EUF-Extraktion eines schweren Bodens (Standort III, 49% Ton) durch Verminderung der Bodeneinwaage (Proben Herbst 1992, Oberboden 0-30cm)

der EUF-Bodensuspension infolge verringerter Bodeneinwaage die Ionenextraktion pro Zeiteinheit deshalb erhöht, weil die Kinetik der Ionenüberführung in starkem Ausmaß vom Ionengehalt der Bodensuspension bestimmt wird. Bei dem schweren Boden III wird durch Verminderung der Ionenkonzurrenz in der EUF-Mittelzelle aus der nahezu linearen, verzögerten K-Freisetzung bei üblicher Bodeneinwaage (5g) bei 0.5g Boden der bei einem leichten Boden (Standort II oder V, s. **Abb. 11**) vorzufindende, deutlich exponentielle Desorptionsverlauf. Dies bedeutet, daß in der Zeiteinheit bedeutend mehr Kalium extrahiert werden kann, weil bei Ionenverdünung die Steilheit der Überführungskinetik erhöht wird (=Verkürzung der "Halbwertszeit" $t_{0.5}$ (s. **Tab. 4**)).

Da die Kinetik der Ca-Überführung durch die EUF-Methode den gleichen Effekt erkennen läßt (s. **Abb. 20**), ist zu vermuten, daß dieser Effekt auf allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten bei der Ionenüberführung zurückzuführen ist (Ionenkonzurrenz infolge Relaxations- oder Asymmetrie-Effekt von

Ionenwolken (einschließlich Solvathüllen!) im elektrischen Feld, Elektrophorese-Effekt und Ionenassoziation (s. z.B. MOORE et al., 1983)).

Nicht nur bei schweren Böden ändert sich die Kinetik der Ionenextraktion bei verringerter Bodeneinwaage. Auch die untersuchten mittleren und leichten Böden lassen den gleichen Effekt erkennen, wie z.B. der leichteste Standort II (11% Ton) (**Abb. 21**). Diese Abbildung zeigt an der stark divergierenden Ca-

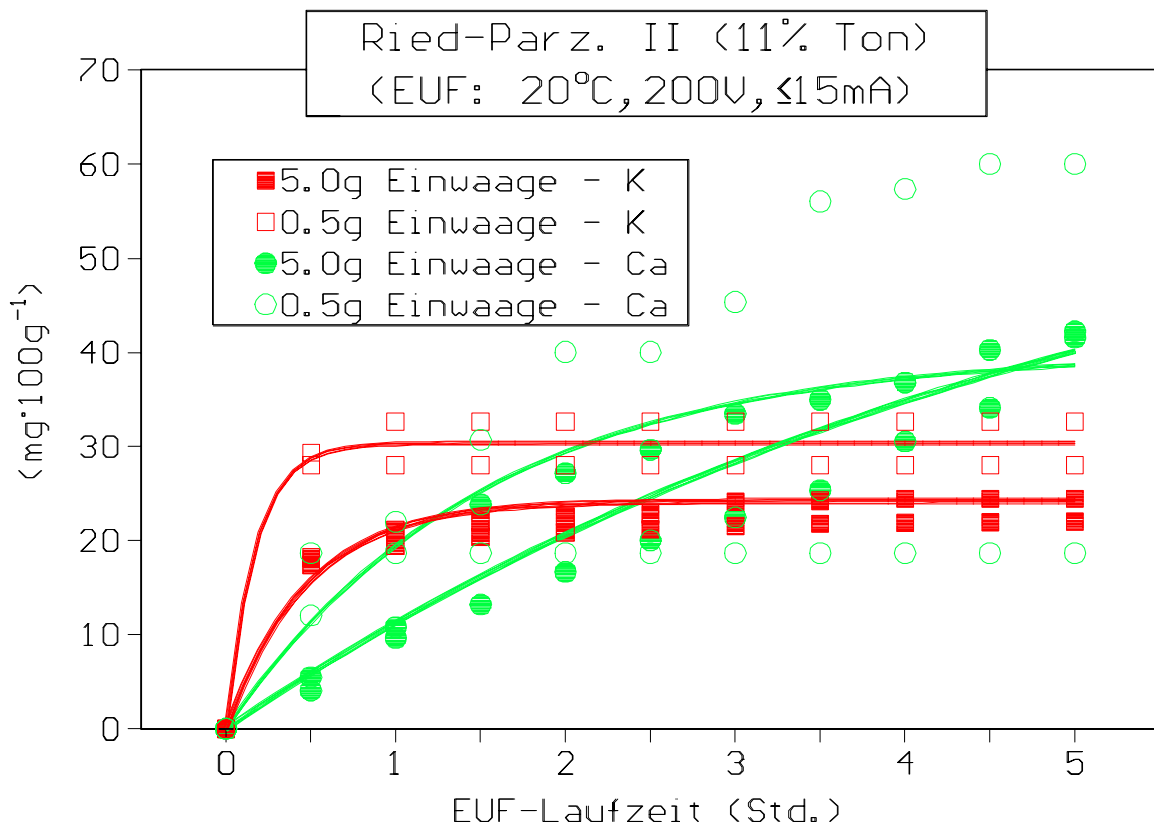


Abb. 21: Änderung der K- und Ca-Überführungskinetik bei der EUF-Extraktion eines leichten Bodens (Standort II, 11% Ton) durch Verminderung der Bodeneinwaage (Proben Herbst 1992, unberegnete Parzellen, Oberboden 0-30cm)

Extraktion der beiden Parallelen gleichzeitig das Hauptproblem der Verringerung der Bodeneinwaage: Auch mit einem Probenteiler kann nicht immer ein homogenes Probenaliquot aus dem Vorratsgefäß entnommen werden, da einzelne unterschiedlich große Aggregate des lufttrockenen Bodens starke Unterschiede im Ionengehalt aufweisen können (s. HAGHIGHI, 1996).

In Anbetracht zeitlich und räumlich stark schwankender Ionengehalte der untersuchten Böden (s. **Tab. 2**) bedeuten diese Ergebnisse, daß es bei üblicher Bodeneinwaage von 5g ohne Kenntnis der aktuellen Ionenkonzentration in der Bodensuspension und der sich dementsprechend einstellenden Kinetik der

Ionenüberführung sehr schwierig oder unmöglich sein sollte, die mit der bisherigen EUF-Methode zu extrahierenden Ionenmengen im Hinblick auf die Charakterisierung des Nährstoffangebots sicher zu interpretieren.

Die Untersuchung eines Bodens bei unterschiedlicher Bodeneinwaage soll den Einfluß der Ionenkonzentration auf die Kinetik der Ionenüberführung im Verlauf der EUF-Analyse näher beleuchten. Hierzu wurden Bodenproben von Parzellen-Standort IX, der bei 5g Einwaage während ca. 3 Stunden eine maximale el. Stromstärke aufwies (s. **Abb. 10**), in Einwaagen von 0.25g bis 5.0g in der EUF (20°C/200V/≤15mA) während einer zweistündigen Extraktionsdauer untersucht.

Die **Abbildung 22** zeigt zunächst den Verlauf der el. Stromstärke. Dabei ist

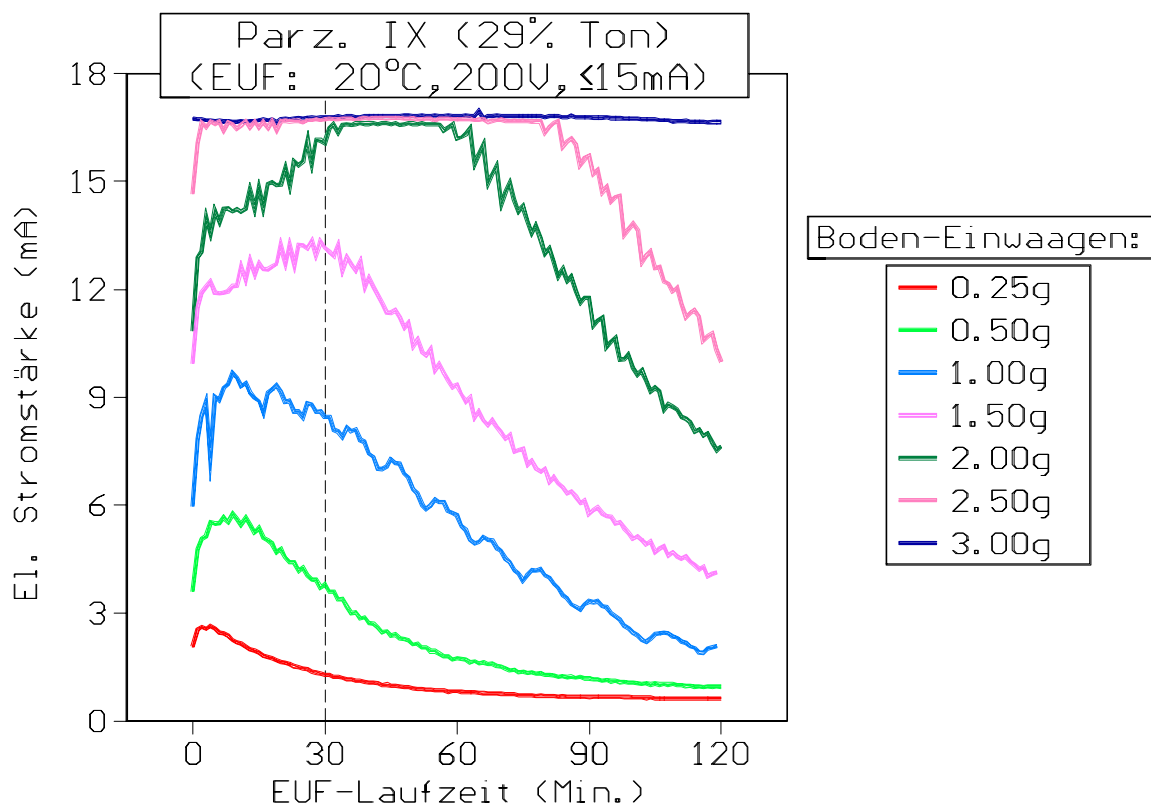


Abb. 22: Verlauf der el. Stromstärke während verlängerter EUF-Analysen bei steigender Bodeneinwaage (Proben von Parzellen-Standort IX; Herbst 1992, Oberboden 0-30cm)

festzustellen, daß mit zunehmender Einwaage (=Ionenmenge) der Hauptteil der el. Stromstärke (=Hauptmenge an überführten Ionen) aus der 30 Min.-Zone zu längeren Zeiten hin verschoben wird, somit also die Ionenüberführung verzögert wird, und, daß nach 120 Min. die Ionenmenge ansteigt, die innerhalb dieser Zeitdauer durch die EUF-Methode nicht mehr zu erfassen wäre. Bereits bei 3.0g Einwaage ist die maximale Stromstärke (hier: 16-17mA) erreicht und verbleibt etwa bis zur 80. Minute auf diesem Niveau.

Tab. 8: Stromstärkesummen ($\Sigma(\text{Asec})$) innerhalb der EUF-Analysendauer (120Min./20°C/200V/ $\leq 15\text{mA}$) im Vergleich zu der ersten 30Min.-Periode bei steigender Bodeneinwaage (Standort IX, Proben Herbst 1992, unberechnete Parzellen, Oberboden 0-30cm)

Bodeneinwaage (g)	$\Sigma(\text{Asec})$ 0-30 Min.	$\Sigma(\text{Asec})$ 0-120 Min.	% 0-30 Min. an 0-120 Min.
0,25	3,52 $\pm 0,1$	7,83 $\pm 0,1$	45 $\pm 0,2$
0,50	8,83	19,5	45
1,00	15,9 $\pm 0,1$	40,7 $\pm 1,1$	39 $\pm 0,9$
1,50	22,5 $\pm 0,4$	65,5 $\pm 0,2$	34 $\pm 0,4$
2,00	26,3 $\pm 0,2$	98,2 $\pm 1,4$	27 $\pm 0,2$
2,50	29,7 $\pm 0,1$	112,7 $\pm 2,3$	26 $\pm 0,7$
3,00	30,2 $\pm 0,1$	120,7 $\pm 0,1$	25 $\pm 0,1$
4,00	30,2 ± 0	121,5 $\pm 0,1$	25 ± 0
5,00	29,1 ± 0	119,7 $\pm 0,1$	24 $\pm 0,1$

Daß der Hauptteil der Stromstärkesummen bei steigendem Ionengehalt der Bodensuspension (=Bodeneinwaage) aus der ersten 30 Min.-Periode nach hinten verschoben wird, zeigt auch **Tabelle 8** (s.S. 37). Während in der ersten 30 Minuten-Fraktion bei der geringsten Einwaage etwa die Hälfte der Gesamt-Stromstärkesumme für 120 Minuten vorliegt, vermindert sich dieser Anteil bei steigender Bodeneinwaage auf etwa ein Viertel. Dies bedeutet, daß bei hohem Ionengehalt in der Bodensuspension in der üblichen EUF-20°C-Fraktion nur ein geringer Bruchteil der präsenten Ionen überführt werden kann.

Aus **Abbildung 23** ist die Kinetik der K-Extraktion bei diesem unterschiedli-

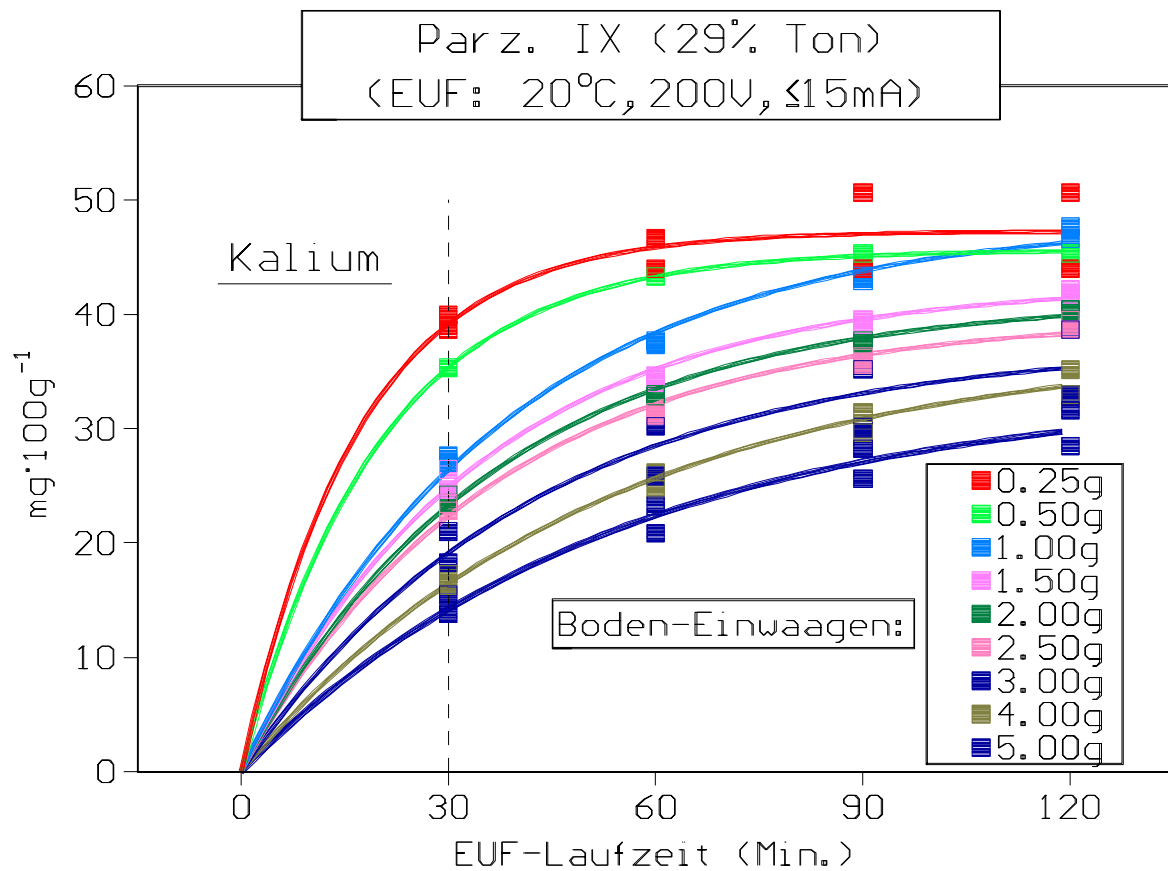


Abb. 23: Kinetik der K-Extraktion aus dem Boden von Standort IX bei unterschiedlichen Bodeneinwaagen (Proben Herbst 1992, Oberboden 0-30cm)

chen Verlauf der el. Stromstärke zu ersehen (s. **Abb. 22**). Die kumuliert aufgetragene K-Freisetzung ist bei 0.25g Bodeneinwaage nach 30 Min. Analysendauer am höchsten bei deutlich exponentiellem Extraktionsverlauf. Die Kinetik der K-Überführung wird mit zunehmender Einwaage (=Ionenstärke) immer flacher und deutlich gegenüber der geringsten Bodeneinwaage verzögert, wie es bereits der Verlauf der el. Stromstärke erwarten ließ (s. **Abb. 22**). Für die Fraktionsentnahme nach jeweils 30 Minuten bedeutet dies eine kontinuierliche

Abnahme der innerhalb dieser Zeit zu extrahierenden K-Menge bei steigender Bodeneinwaage.

Bei Calcium wird das Abflachen der Überführungskinetik durch das EUF-Verfahren bei höheren Einwaagen noch deutlicher (**Abb. 24**), wobei es in Anbetracht starker Unterschiede im Ionengehalt einzelner Aggregate des lufttrockenen Bodens (s. HAGHIGHI, 1998) zu stark divergierenden Ergebnis-

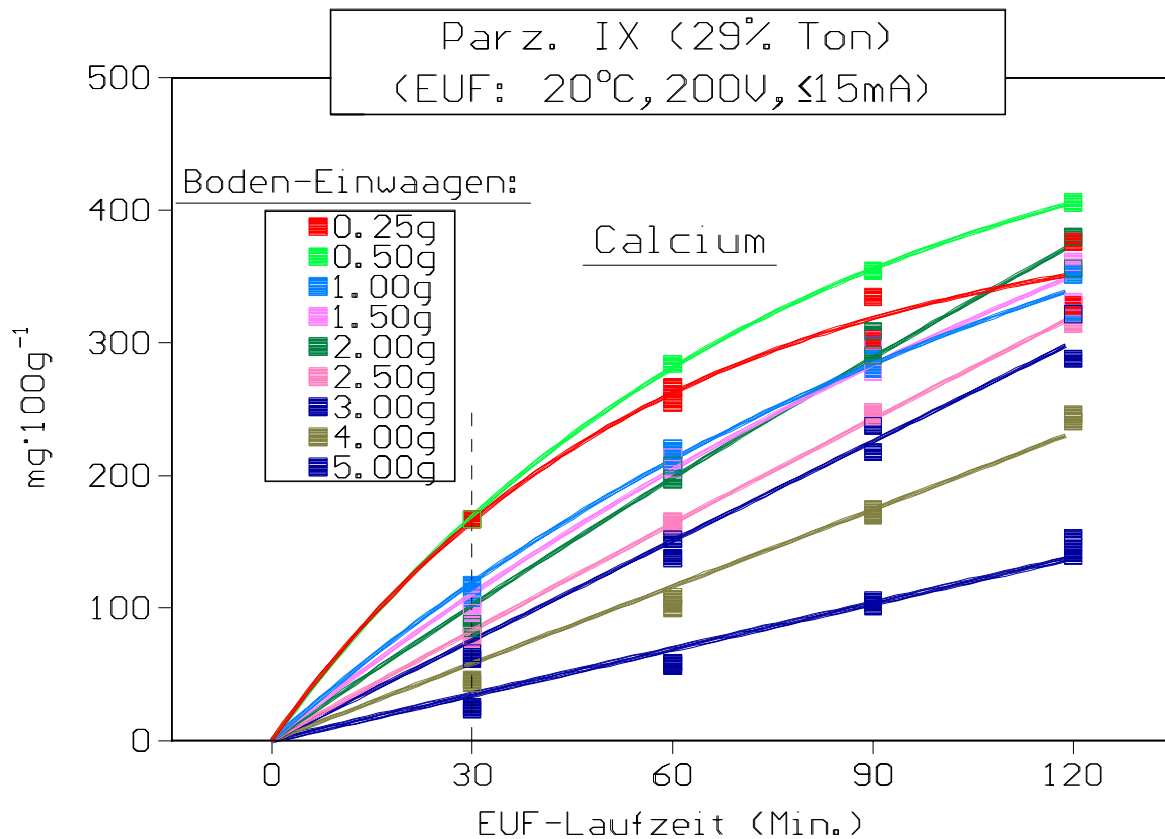


Abb. 24 : Kinetik der Ca-Extraktion aus dem Boden von Standort IX bei unterschiedlichen Bodeneinwaagen (Proben Herbst 1992, Oberboden 0-30cm)

sen der Parallelen bei den einzelnen Einwaagevarianten gekommen ist, obwohl ein Probenteiler verwendet wurde.

Zur Erklärung dieses unerwarteten Ergebnisses hinsichtlich Variabilität der EUF-Überführungskinetik infolge unterschiedlich hoher Ionenkonzentration in der Bodensuspension wurden die über die Zeit der Fraktionsentnahme hinweg berechneten Summenwerte der aufgezeichneten el Stromstärke herangezogen. Dabei ergab sich mit zunehmender Bodeneinwaage, d.h. mit steigender Ionenkonzentration in der Mittelzelle, bei exponentiell abfallender K- und Mg- (und Ca-) Extraktion eine exponentiell ansteigende Kurve der

Stromstärkesummen $\Sigma(Asec)$ während der üblichen EUF-20°C-Periode (**Abb. 25**). Das bedeutet, daß eine linear ansteigende Ionenkonzentration in der Mittel-

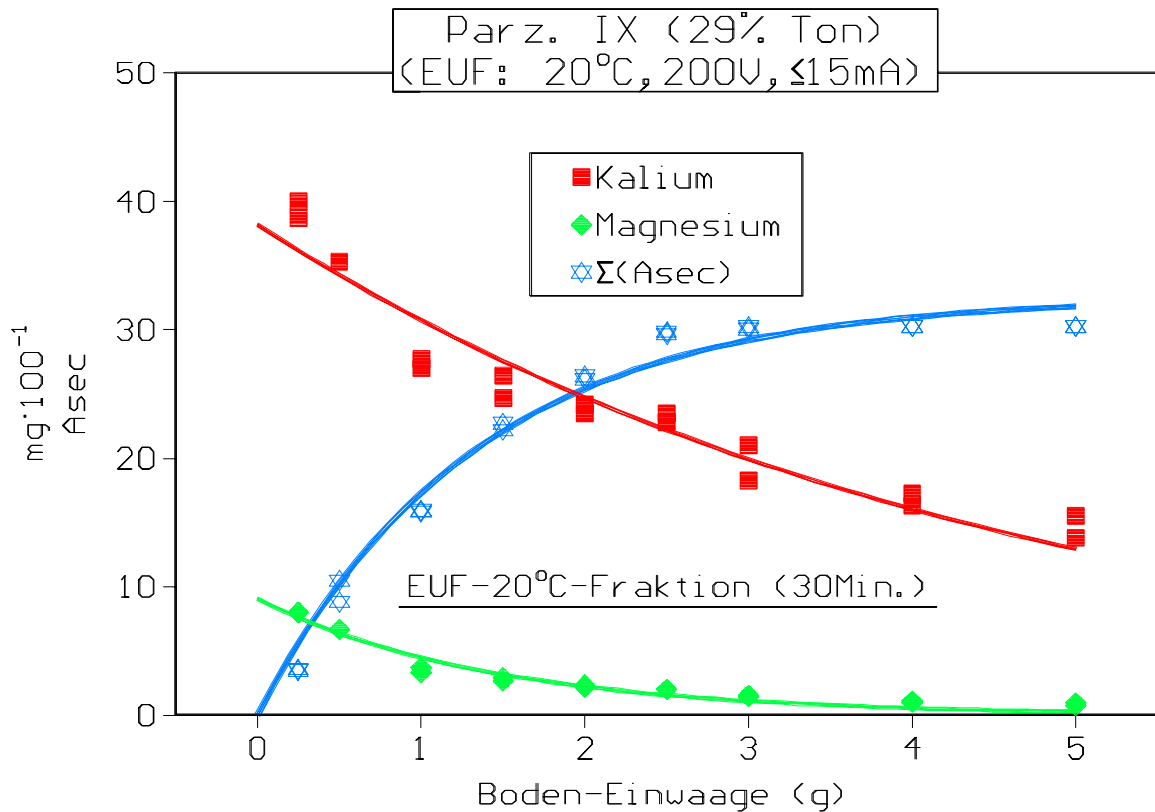


Abb. 25: Exponentieller Abfall der EUF-K- und Mg-Extraktion (20Min./20°C/200V/≤15mA - $mg \cdot 100g^{-1}$) sowie exponentiell ansteigende Stromstärkesummen ($\Sigma(Asec)$) bei steigenden Bodeneinwaagen (Standort IX, Proben Herbst 1992, Oberboden)

zelle einen exponentiellen Anstieg der el. Stromstärke nach sich ziehen würde. Dieser Effekt ist vermutlich damit zu begründen, daß die el. Leitfähigkeit der Bodensuspension mit steigender Ionenkonzentration exponentiell abnimmt (s. MOORE et al., 1983), was einem exponentiell steigenden el. Widerstandswert im elektrischen Stromkreis und einer dementsprechend verminderten el. Stromstärke entspricht.

Werden die bei den unterschiedlichen Bodeneinwaagen zu extrahierenden K- und Ca-Gehalte gegen die jeweilige Stromstärkesumme ($\Sigma(Asec)$) aufgetragen, ist bis zu dem Maximalwert von ca. 30 Asec für die übliche 30 Min.-Periode bei 20°C der exponentiell abfallende Verlauf der K- und Ca-Überführung ersichtlich (**Abb. 26**). Bei dem Höchstwert der Stromstärkesumme von ca. 30 Asec fällt die Kationenfreisetzung auch noch weiter steil ab. ein Effekt, der auf die kontinuierliche Verminderung der Feldstärke bei steigender el. Stromstärke unter Stromstärkekonstanz zurückzuführen sein sollte (s. 4.1.).

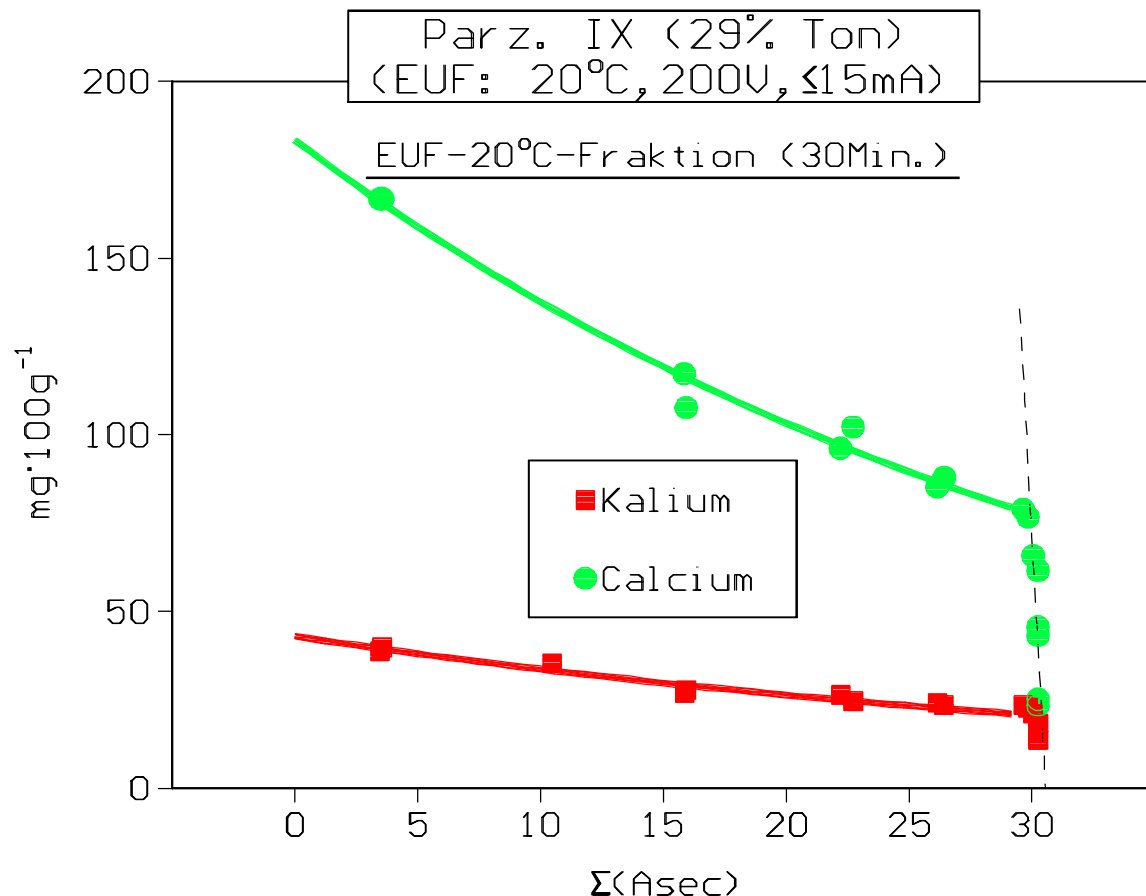


Abb. 26: Die Abhängigkeit der EUF-K- und Ca-Extraktion von den bei steigender Bodeneinwaage zu erhaltenen Stromstärkesummen während der üblichen EUF-Analysendauer (30 Min. bei 20°C) (Standort IX, Proben aus Herbst 1992, Oberboden)

Diesen Ergebnissen zufolge sollten demnach zwei Effekte beachtet werden, die während der EUF-Analyse die Ionenextraktion entscheidend beeinflussen können. Zum einen ist es der bei Konstanz der el. Stromstärke einsetzende Effekt der reduzierten Elektrodenspannung, der bereits von PAULER und NEUMANN (1996) beschrieben worden ist. Aber auch unterhalb des Höchstwertes der el. Stromstärke ist, vermutlich infolge von Ionenkonkurrenz, bei linear ansteigender Ionenstärke eine nur exponentiell ansteigende el. Stromstärke und demzufolge eine Abnahme der effektiv zu extrahierenden Ionenmengen zu erhalten. Beide Effekte führen bei höherer Ionenstärke in der Bodensuspension zu einem verzögerten und eingeschränkten Verlauf der Ionenüberführung während der EUF-Analyse bei 20°C, insbesondere bei Kalium mit einem im Vergleich zu Magnesium und Calcium relativ beschleunigtem Transfer während der EUF-Analyse.

Da infolge höherer Ionenkonkurrenz in der Bodensuspension die Überführung auch freier Ionen während der EUF-Analyse behindert wird, sollte versucht

werden, die Ionenstärke der Bodenlösung zu erfassen und sie mit der davon abhängigen EUF-Extraktionsleistung in Beziehung zu setzen. In Anbetracht einer meist komplex zusammengesetzten Bodenlösung ist es jedoch nahezu unmöglich, durch Bestimmung aller präsenten Ionenarten die Ionenstärke als Maß für die Ionenkonzentration während der EUF-Analyse zu erfassen. Es wäre daher zu prüfen, welche Ionen in einem Boden dominieren (in unserem Falle Kalium, Magnesium und Calcium; s.S. 26 sowie **Abb. 15** u. **16**), oder ob andere Faktoren, z.B. die el. Leitfähigkeit (s. z.B. ALVA et al., 1991), eine Möglichkeit zur Beurteilung der Ionenstärke in der EUF-Bodensuspension bieten.

Wie demonstriert wurde (vgl. **Abb. 15** u. **16**), entspricht in den hier untersuchten Böden die Summe der K-, Mg- und Ca-Extraktion weitgehend dem Verlauf der el. Stromstärke sowie dem aus der Stromstärkesumme zu berechnenden elektrochemischen Stromstärke-Äquivalent, so daß diesem Faktor eine wichtige Bedeutung zur Charakterisierung der Ionenstärke im EUF-Verlauf beizumessen ist. Es wäre allerdings zu prüfen, ob die Stromstärkesumme ($\Sigma(A_{sec})$) in anderen Böden mit unterschiedlicher Ionenzusammensetzung die gleiche Beziehung zur Ionenextraktion aufweist.

Wird daher die Summe der freizusetzenden K-, Mg- und Ca-Mengen bei den untersuchten Bodeneinwaagen (0.5 und 5.0g) in Abhängigkeit von der gefundenen Stromstärkesumme innerhalb der üblichen EUF-20°C-Phase (30 Min.) aufgetragen (**Abb. 27**), so ergeben sich bei den leichten und mittleren Böden weitgehend parallele Kurvenzüge, die allerdings auf unterschiedlichem Niveau liegen. Nur die schwereren Böden der Standorte I, IX und X, die bei verlängerter EUF-Analyse (s. **Abb. 10**) über lange Zeit hinweg maximale el. Stromstärken aufwiesen, zeigen einen steileren Kurvenverlauf, der für eine bei „Ionenverdünnung“ vergrößerte Überführung der untersuchten Kationen bei einer relativ gering veränderten Stromstärkesumme spricht. Dabei ergibt sich bei den einzelnen Böden bei jeder Bodeneinwaage eine exponentielle Abhängigkeit der zu extrahierenden Kationenmenge von der jeweils berechneten Stromstärkesumme.

Nur bei den Ergebnissen der Modellversuche ist die Ionenüberführung während der EUF-Analyse in Abhängigkeit von der Ionenstärke der jeweiligen Vorlage zu beurteilen. Bei Zusammenstellung aller Daten der Modellversuche mit A. dest. und KCl unter steigendem NaCl-Zusatz sowie der hier nicht näher beschriebenen Versuche mit äquimolaren Lösungen aus NaCl, KCl und CaCl₂, die alle prinzipiell gleiche Ergebnisse erbracht haben, ergibt sich eine klare exponentielle Abhängigkeit der aus den Stromstärkesummen errechneten Ionen-Gesamtüberführung von der Ionenstärke der Vorlage in der EUF-Mittelzelle (30Min./20°C) (**Abb. 28**). Bei linear ansteigenden Ionenstärken ist nur eine ex-

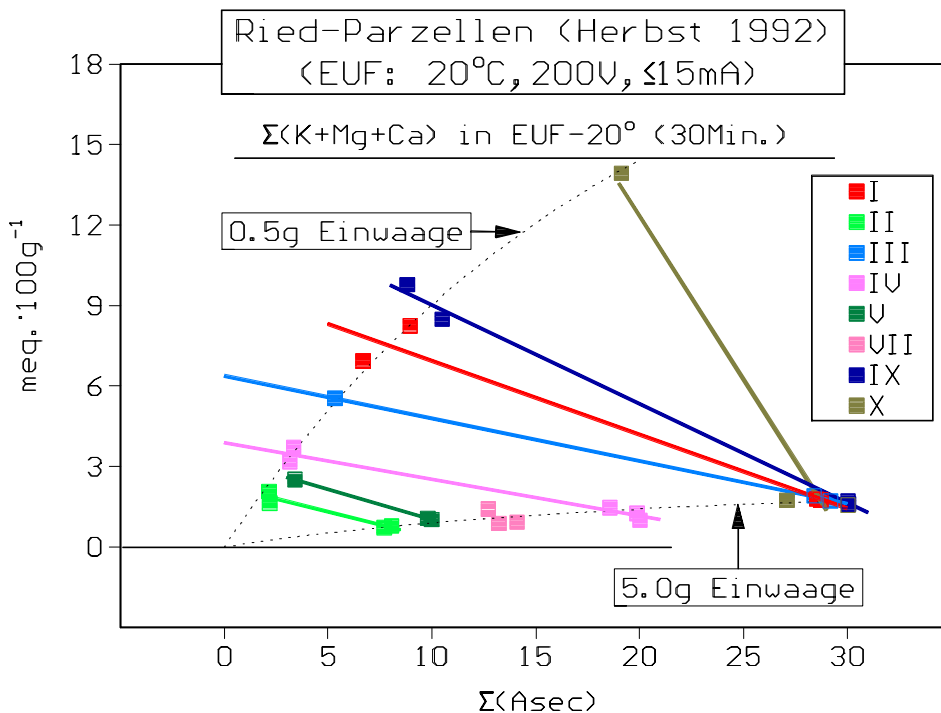


Abb. 27: Abhängigkeit der innerhalb der üblichen EUF-20°C-Periode bei unterschiedlicher Bodeneinwaage zu extrahierenden K-, Mg- und Ca-Gesamtgehalte von den dabei gemessenen Stromstärkesummen Σ(Asec) (Bodenproben der Parzellen-Standorte aus dem Hessischen Ried, Herbst 1992, Oberboden)

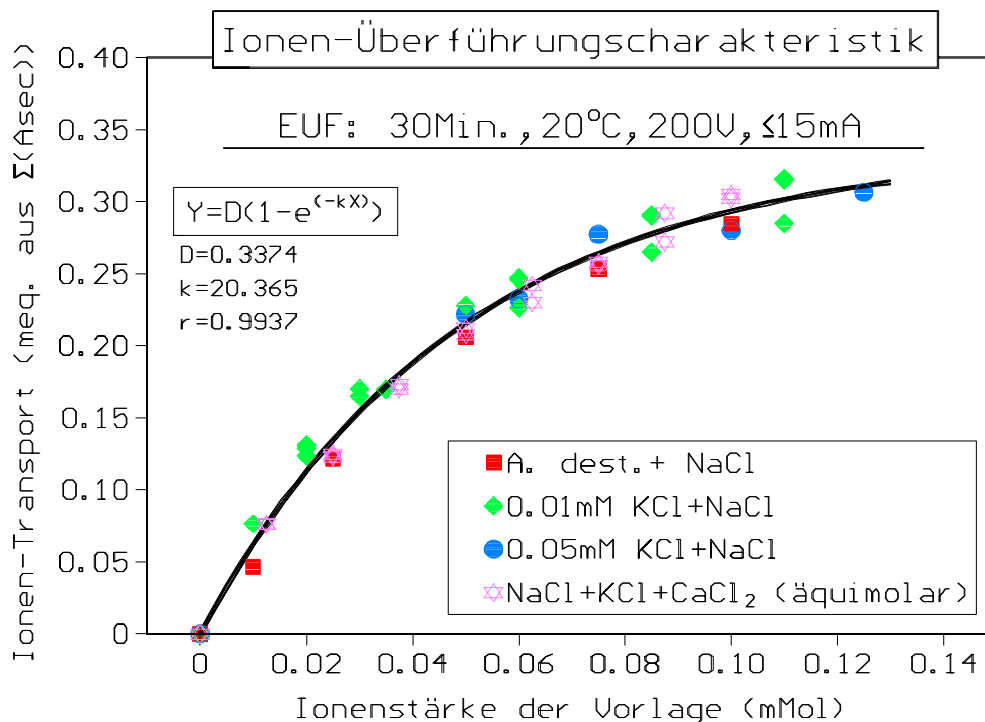


Abb. 28: Abhängigkeit der Ionen-Gesamtüberführung während der üblichen EUF-Analyse (30Min./20°C) von Lösungen in Abhängigkeit von der Ionenstärke der jeweiligen Vorlage

exponentielle Zunahme der Ionenüberführung während der EUF-Analyse vorzufinden. Ein ähnlicher Zusammenhang ergibt sich auch bei Gegenüberstellung der Stromstärkesummen und der beobachteten Kationen-Wiederfindung aus den untersuchten Vorlagen dieser Modellversuche (**Abb. 29**). Eine verdoppelte Kationen-Wiederfindung ist nur bei einer exponentiell

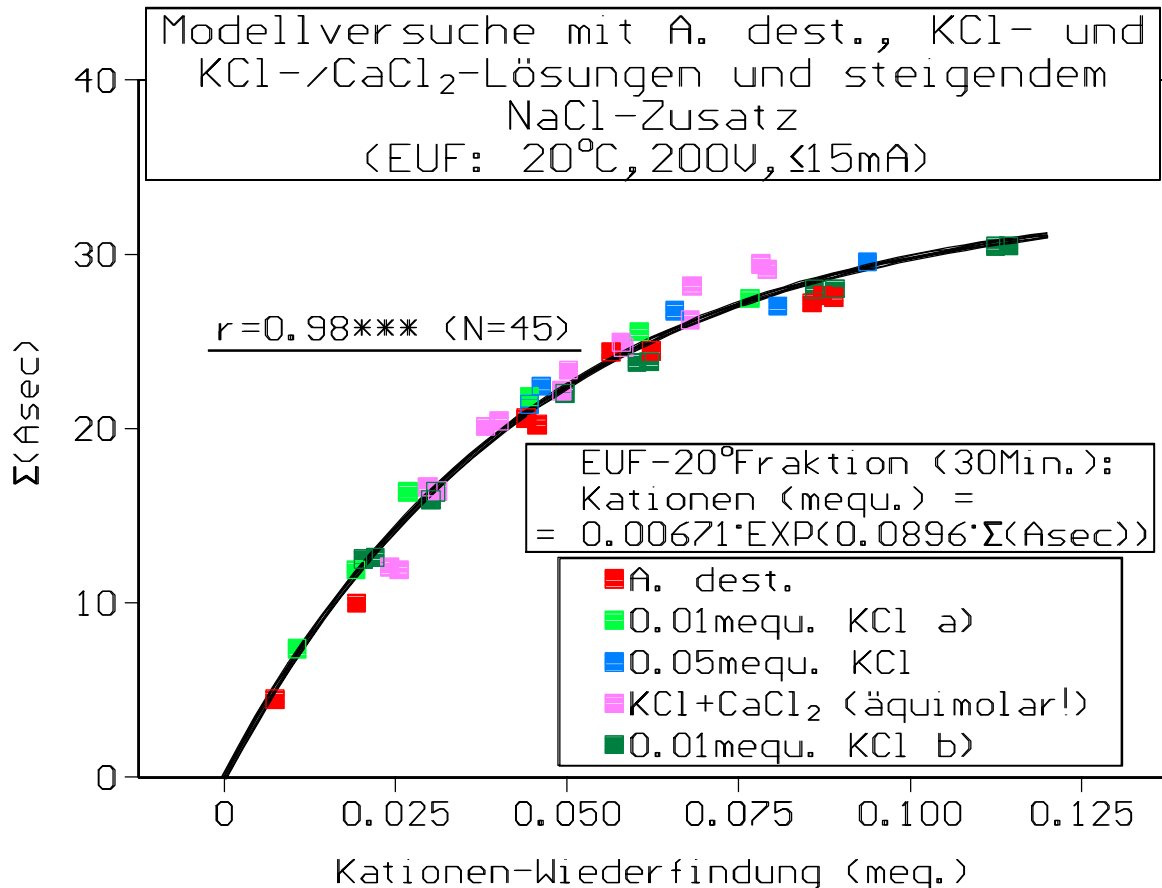


Abb. 29: Abhängigkeit der Stromstärkesummen während der üblichen EUF-Analyse (30Min./20°C) von Lösungen von der gemessenen Kationen-Wiederfindung

verminderten Stromstärkesumme zu erzielen, oder, umgekehrt formuliert, eine Verdoppelung der Stromstärkesumme führt zu einer exponentiell ansteigenden Kationen-Wiederfindung in der üblichen EUF-Analyse.

Dieser Befund trifft allerdings nur für die Ergebnisse der Modell-Untersuchungen mit Lösungen zu, denn, wie aus **Abbildung 30** hervorgeht, ist bei der EUF-Untersuchung von unterschiedlichen Böden aus dem Hessischen Ried das Gegenteil der Fall: Bei einer linear ansteigenden Stromstärkesumme ist, auf die jeweilige Einwaage bezogen, nur eine exponentiell abnehmende Kationen-Wiederfindung zu verzeichnen. Dieser Effekt war auch bereits in **Abbildung 27** bei den beiden unterschiedlichen Bodeneinwaagen der untersuchten Böden deutlich erkennbar.

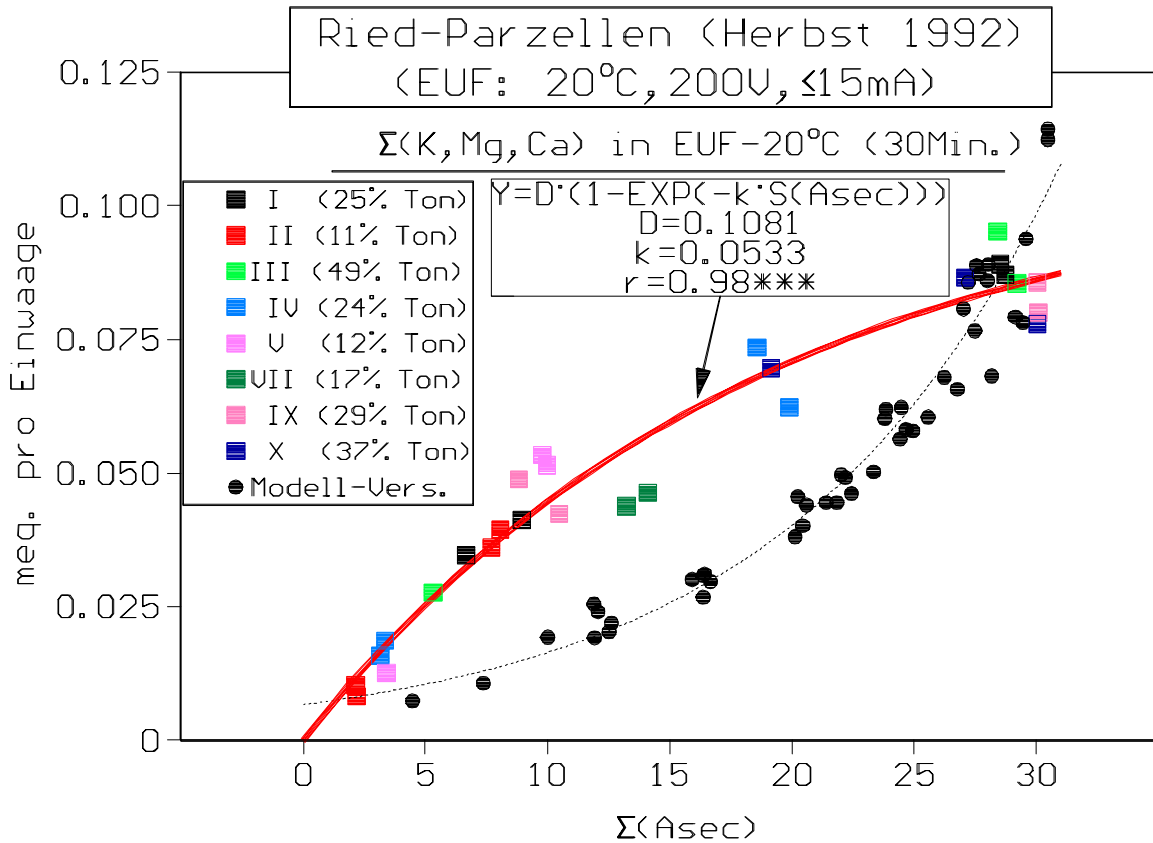


Abb. 30: Kationen-Wiederfindung bei der üblichen EUF-Analyse (30Min./20°C) von Lösungen und von Böden der Parzellen-Standorte im Hessischen Ried und die dabei gefundenen Stromärkesummen (Proben Herbst 1992, Oberboden 0-30cm)

Die bei der EUF-Untersuchung von Lösungen und Bodenmaterial gegensätzlich verlaufenden Befunde sind gegenwärtig nicht zu erklären. In wieweit dieses Ergebnis bei der EUF-Untersuchung von Böden auf die Präsenz negativ geladener Tonteilchen mit einer damit einher gehenden Assoziation von Kationen zur Wahrung der Elektroneutralität zurückzuführen ist, kann nur vermutet werden (s.a. 4.4.).

4.4.) Im EUF-Verlauf kann eine pH-Veränderung eintreten

Bei der früheren praktischen Arbeit mit einem Elektrodialysiergerät (Sartorius) zur Reinigung von Proteinextrakten von niedermolekularen Ionen war zu beobachten, daß Proteine nach einiger Zeit in der Mittelzelle des Gerätes präzipitierten, da es dort zu einer Versauerung des Mediums gekommen war.

Obwohl NÉMETH (1976) pH-Veränderungen in der Bodensuspension der EUF-Mittelzelle weitgehend ausschließt, führte die Überprüfung der pH-Werte vor und nach der üblichen EUF-Analyse (30Min./20°C/200V/≤15mA) zu erheblichen pH-Veränderungen (**Abb. 31**). Dabei zeigten Böden mit einem sauren pH-Wert vor Beginn der EUF-Analyse eine weitergehende Versauerung (Standorte II, V, IV, VII), während bei basischem Anfangs-pH-Wert nur in einem Falle (Standort X) eine zunehmend basische Reaktion festzustellen war. Bei den Böden der Standorte I, III und IX blieb der pH-Wert etwa konstant.

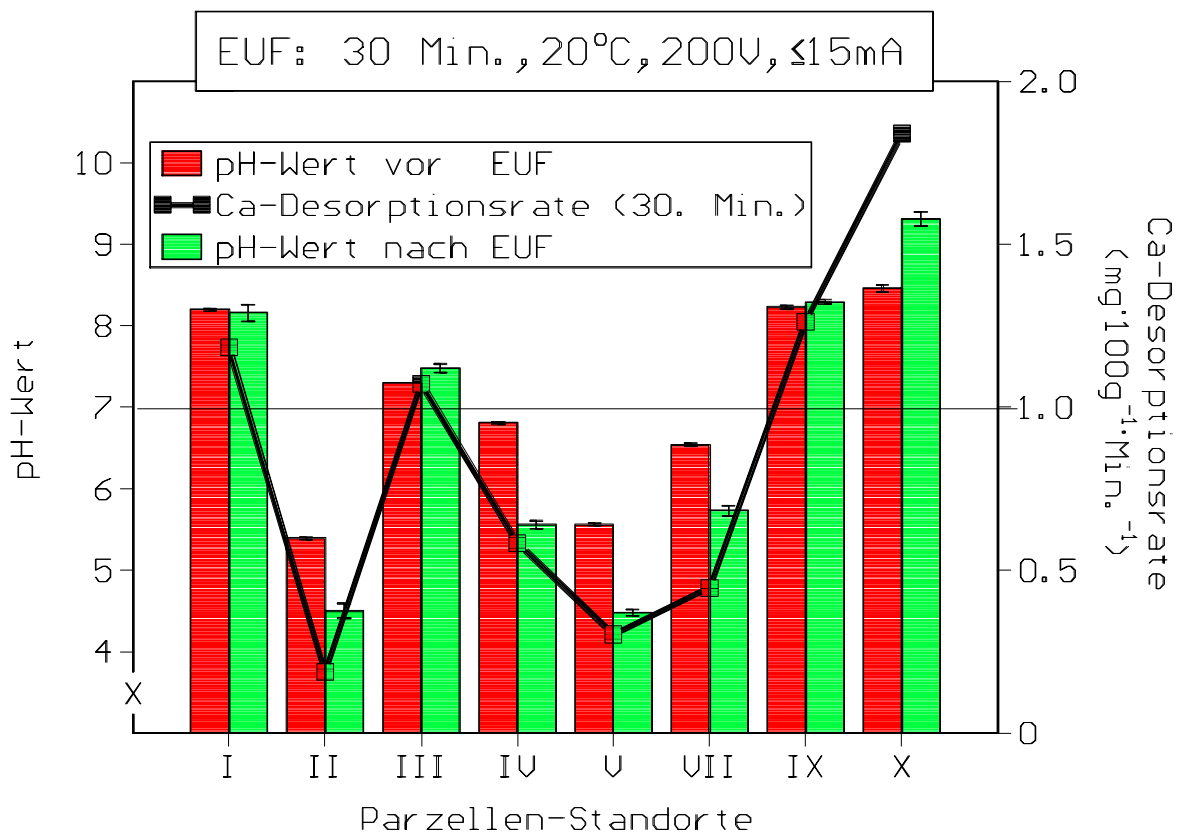


Abb. 31: Beziehung zwischen der während der üblichen EUF-Analysendauer (30Min./20°C/200V/≤15mA) gefundenen pH-Veränderung und der für die 30. Minute berechneten Ca-Freisetzungsrate in den Böden der Parzellen-Standorte des Hessischen Rieds (Proben aus Herbst 1992, Oberboden 0-30cm)

Dabei besteht offenbar eine enge Beziehung zwischen der zu messenden pH-Veränderung und der berechneten Ca-Freisetzungsrate in der 30. EUF-Minute ($r=0.98^{***}$). Böden mit einer weitergehenden Versauerung weisen eine relativ geringe Ca-Freisetzungsrate zu diesem Zeitpunkt auf. Boden X mit zunehmend basischem pH-Wert nach der EUF-Analyse zeigt dagegen die höchste Ca-Freisetzungsrate in der 30. EUF-Minute.

Es erschien möglich, daß die pH-Absenkung durch eine CO₂-Anreicherung in der Bodensuspension durch das kräftige Rühren während der EUF-Analyse ausgelöst worden war. Zur Prüfung dieser Annahme wurden unter der gleichen Laboratmosphäre an Proben von Parzellen-Standort IX einerseits verlängerte EUF-Analysen (300Min./20°C/200V/≤15mA) durchgeführt und andererseits Bodensuspensionen im Becherglas 300 Min. bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer gerührt (s. Methodenteil).

Wie **Tabelle 9** zeigt, ist diese Vermutung zu verwerfen, da unter Rühren des

Tab. 9: Modellversuch zur Überprüfung der Annahme, die pH-Veränderung während der EUF-Analyse ist auf eine CO₂-Absorption infolge Rührens der Bodensuspension zurückzuführen (Bodenproben von Standort IX, Herbst 1992, Oberboden 0-30cm)

	<u>pH-Wert</u>	
	<u>vorher</u>	<u>nachher</u>
a) Bodensuspension in EUF (300Min./20°C/200V/≤15mA)	8.24 ±0.01	4.79 ±0.06
b) Bodensuspension in Becherglas (300Min./20-25°C)	8.26 ±0.01	8.16 ±0.03

Bodens im Becherglas nur eine geringe Veränderung im pH-Wert zu erkennen war. Während der verlängerten EUF-Analyse zeigte dagegen der Boden von Standort IX, der übrigens nach 30 Minuten EUF noch keine pH-Veränderung erkennen ließ (s. **Abb. 31**), eine deutliche pH-Absenkung von pH 8.2 auf etwa pH 4.8.

Während der EUF-Analyse werden nach NÉMETH (1976) Kationen und Anionen etwa mit der gleichen Geschwindigkeit aus der Mittelzelle entfernt, so daß pH-Veränderungen nach NÉMETH's Meinung nicht auftreten sollten.

Durch die Desorption von Kationen von der Oberfläche von Tonmineralen verbleiben diese mit negativer Ladung im EUF-System, wandern im Verlauf der EUF-Analyse zur Anode und scheiden sich am Anodenfilter ab. Unter dem Gesichtspunkt der Assoziation von Kationen und Anionen im elektrischen Feld (s. MOORE et al., 1983) (s.a. S. 43) wäre daher zu vermuten, daß die infolge der Elektrolyse von Wasser in kontinuierlicher Rate freigesetzten H⁺-Ionen durch Tonmineral-Anionen in der Mittelzelle vermehrt zurückgehalten werden und die beobachtete pH-Erniedrigung auslösen.

Zur Prüfung dieser Annahme wurde ein K⁺-gesättigter Kationenaustauscher (s. Methodenteil) in der EUF-Analyse untersucht (**Tab. 10**), der, ebenso wie Ton-

Tab. 10: pH-Veränderung während der EUF-Analyse (20°C/30Min./200V/≤15mA) von A. dest. und von K⁺-gesättigtem Kationenaustauscher (N=4)

<u>A. dest.</u>		<u>K⁺-Kationenaustauscher</u>	
pH-Wert vor EUF	pH-Wert nach EUF	pH-Wert vor EUF	pH-Wert nach EUF
5.35 ±0.12	- 5.28 ±0.06	4.88 ±0.29	* 4.48 ±0.05
<u>Signifikanz:</u>			
-		Unterschied nicht signifikant	
*		Unterschied signifikant (P=5%)	

partikel, nach erfolgter Kationen-Desorption während der EUF-Analyse mit negativer Ladung in der Mittelzelle zurückbleiben müßte. Während als Kontrolle verwendetes A. dest. nach 30 Min. (20°C/200V/≤15mA) keine pH-Veränderung erkennen ließ, war nach EUF-Untersuchung von K⁺-Kationenaustauschern eine zwar geringe, jedoch signifikante pH-Absenkung zu messen.

An den Oberflächen der außerhalb der Mittelzelle hinter den Ultrafiltern angeordneten Elektroden im EUF-Gerät (s. **Abb. 1**) finden Umsetzungen der extrahierten Ionen statt, die zu einem basischen pH-Wert im Kathoden-Filtrat sowie zu einem sauren pH-Wert im Anoden-Filtrat führen (NÉMETH, 1976; MENGEL, 1988). Bekanntlich wird aus der Bodensuspension der Mittelzelle kontinuierlich Flüssigkeit durch die Ultrafilter abgesaugt. Ob bei diesem Prozeß

H⁺- oder OH⁻-Ionen in unterschiedlichen Mengen entgegen der Strömung der abgesaugten Flüssigkeit durch das Ultrafilter in die Mittelzelle gelangen können, ist nicht bekannt, dürfte aber eher unwahrscheinlich sein. Daher sind die Ursachen für die in der EUF-Mittelzelle gefundenen pH-Veränderungen direkt in der Mittelzelle zu suchen. Nach den Ergebnissen der Modellversuche zur Frage der Reaktionsverschiebung in der EUF-Mittelzelle kann davon ausgegangen werden, daß nach dem Konzept der Ionen-Assoziation (s. MOORE et al., 1983) zum elektrochemischen Ausgleich negativ geladener Tonteilchen äquivalente Mengen an H⁺-Ionen und vermutlich auch an weiteren Kationen (s. 4.3.) in der Mittelzelle zurückgehalten werden.

Auch STEFFENS (pers. Mitt.) fand bei seinen Untersuchungen pH-Veränderungen nach der üblichen EUF-Analysendauer bei 20°C. Es sollte daher routinemäßig geprüft werden, ob im Verlauf einer EUF-Analyse der pH-Wert verändert wurde. Weiterhin sollte auch untersucht werden, in welcher Beziehung das erhaltene EUF-Extraktionsergebnis zur aktuellen pH-Veränderung steht. Dabei sollte besonderes Augenmerk auf die pH-abhängige Extraktion vor allem von NH₄/NH₃[↑], Phosphat, Aluminium sowie von Schwermetallen aus Böden mit unterschiedlich hohem Ca-Pufferungsvermögen gerichtet sein. Bei Böden mit variabler Ladung des Sorptionskomplexes sollte die EUF-Extraktion aller Ionen von einer pH-Veränderung während der EUF-Analyse betroffen sein.

Wenn das Verfahren der Elektro-Ultrafiltration das verfügbare Nährstoffpotential im Boden und seine Nachlieferbarkeit bestimmen soll, könnte die gefundene Erniedrigung des pH-Wertes im EUF-Verlauf als durchaus positiv bewertet werden, da ja auch die Pflanzenwurzel Säuren zur Erschließung von Nährstoffreserven ausscheidet. In Anbetracht unterschiedlicher Nährstoffgehalte in verschieden großen Bodenaggregaten (HAGHIGHI, 1996) und im Hinblick auf die Schwierigkeit, in einer EUF-Probe einen repräsentativen Durchschnitt einzelner Aggregatgrößen aus dem Probengefäß zu ziehen (s.S. 35, 53) wäre es allerdings ohne pH-Messung in der EUF-Bodensuspension völlig ungewiß, ob und nach welcher Richtung pH-Veränderungen stattgefunden haben. Die routinemäßige Kontrolle des pH-Wertes in der EUF-Analyse könnte überdies zu einer weiteren Verbesserung der Reproduzierbarkeit (KLEMM u. HOFFMANN, 1987; MÄHLHOP, 1987) der EUF-Ergebnisse beitragen (s.a. 6.).

Abschließend muß betont werden, daß die Bedeutung der hier berichteten Ergebnisse für die Praxis der Düngungsbedarfsermittlung noch zu prüfen ist. Dies ist für die Zukunft geplant.

5.) Zusammenfassung

- a) Modellversuche ohne Boden, sondern mit A. dest. und mit KCl-Vorlagen unter NaCl-Zusatz zur EUF-Mittelzelle bestätigen die Ergebnisse früherer Modellversuche (PAULER u. NEUMANN, 1996), daß bei steigender el. Leitfähigkeit infolge Konstanz der el. Stromstärke die Elektrodenspannung kontinuierlich reduziert wird und demzufolge eine verzögerte Ionenextraktion in der EUF-20°C-Periode eintreten kann.
- b) Die Ergebnisse dieser Abhandlung machen deutlich, daß diese Befunde für die Praxis der Bodenuntersuchung von Bedeutung sein können. Durch längerfristige EUF-Untersuchung (20°C) von unterschiedlichen Böden aus dem Hessischen Ried wurde gefunden, daß während der üblichen EUF-Analysendauer nicht einmal bei den leichtesten Böden eine weitgehende Überführung der austauschbaren K-Gehalte zu erreichen war. Dies hätte zur Folge, daß bei 80°C vorher nicht vollständig extrahiertes austauschbares Kalium zusammen mit selektiv gebundenem Kalium extrahiert würde.
- c) Während in den untersuchten Böden die kumulierte K-Extraktion im Verlauf verlängerter EUF-Analysen mit einer exponentiellen Kinetik erfolgt ist, fand die Ca-Extraktion während 300 Minuten weitgehend linear und stark verzögert statt. Dabei ergab sich bei den unterschiedlichen Böden eine negative Beziehung zwischen den berechneten Extraktionsraten beider Ionen besonders zu EUF-Beginn ($r=-0,77^{***}$), wo eine enge positive Korrelation zwischen der Ca-Freisetzungsrate und der el. Leitfähigkeit der Bodensuspension bestand ($r=0,95^{***}$). Zwischen der el. Leitfähigkeit und der K-Extraktionsrate wurde andererseits eine negative Korrelation gefunden ($r=-0,89^{***}$).
- d) Da in Modellversuchen bei erhöhten Werten der el. Leitfähigkeit infolge NaCl-Zusatz eine eingeschränkte und verzögerte Ionenfreisetzung während der EUF zu finden war, wurde versucht, durch Ionenentzug (=verminderte Bodeneinwaage) für schwere Böden mit verzögerter K- und Ca-Freisetzung verbesserte Extraktionsbedingungen zu schaffen. Bei reduzierter Einwaage (0.5g) ergab sich gegenüber der üblichen Einwaage (5g) eine verstärkte K- und vor allem Ca-Extraktion während der üblichen EUF-20°C-Fraktion. Dabei wurde die Kinetik der Ionenfreisetzung während der EUF-Analyse in starkem Maße von der zu extrahierenden Gesamtmenge an Kalium, Magnesium und Calcium geprägt. Bei geringer Ionenpräsenz dominierten exponentielle K- und Ca-Freisetzungskinetiken, die jedoch bei steigenden Einwaagen (=Ionengehalten) zunehmend abflachten und eine immer mehr verzögerte Ionenüberführung zuließen.

- e) Bei der Suche nach den Ursachen für diese Befunde wurde festgestellt, daß die während der üblichen EUF-Dauer (20°C-Periode) insgesamt aus den Böden freizusetzenden K-, Mg- und Ca-Mengen mit steigender Stromstärkesumme ($\Sigma(A_{\text{sec}})$) exponentiell abnahmen. Dagegen zeigten die Modellversuche mit A. dest. und KCl einen exponentiell ansteigenden Verlauf der Ionenfreisetzung bei steigenden Stromstärkesummen. Eine Erklärung für diese unterschiedlichen Zusammenhänge kann nicht gegeben werden. Vermutlich führen steigende Ionenmengen während der EUF-Analyse zu verstärkten Ioneninteraktionen, an denen bei Böden auch unterschiedlich geladene Tonteilchen eine Rolle spielen dürften.
- f) Bei der EUF-Untersuchung der Böden aus dem Hessischen Ried wurden während der üblichen EUF-20°C-Periode pH-Veränderungen gefunden. Dabei zeigten saure Böden mit geringer Ca-Pufferung ein weiteres Absinken des pH-Werts, während neutrale bis leicht alkalische Böden einen konstanten pH-Wert zeigten. Nur in einem Falle (Standort X mit der höchsten Ca-Nachlieferung) war eine pH-Verschiebung in den alkalischen Bereich festzustellen. Ein Boden ohne pH-Veränderung nach 30 Minuten (Standort IX) wies nach verlängerter EUF-Analyse (300Min., 20°C) eine deutliche pH-Erniedrigung auf.

Wie diese Untersuchungen gezeigt haben, besteht neben unstrittigen Vorteilen der EUF-Methode bei der Bodenuntersuchung eine Reihe von Problemen, die besonders bei höherem Ionengehalt in der Bodenlösung zu beachten sind, wie dies besonders unter salinen Bedingungen der Fall ist.. Nicht nur der Abfall der Elektrodenspannung bei maximalen el. Stromstärken führt zu veränderten Extraktionsbedingungen. Auch die Abhängigkeit der Kinetik der Ionenüberführung von der aktuellen Ionenkonzentration kann zu unterschiedlichen Extraktionsleistungen dieser Methode führen. Aus diesem Problemkreis scheint die Erfassung von Stromstärkesummen während der EUF-Analyse mit Bezug auf die erhaltene Ionenextraktion einen Ausweg zu bieten.

Künftigen Untersuchungen bleibt vorbehalten, die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Auswertung und Interpretation von Düngungsbedarfsermittlungen zu überprüfen.

6.) Ausblick

Bei den Vorteilen, die bei Anwendung der EUF-Methode in Betracht zu ziehen sind, sollten nach diesen Untersuchungen auch einige Probleme beachtet werden, ohne deren Kenntnis und ohne weitere Untersuchung eine Weiterentwicklung dieser Methode nicht möglich wäre.

Vor allem der Befund der Abhängigkeit der Kinetik der Ionenüberführung von der aktuellen Ionenkonzentration in der Mittelzelle macht weitere Untersuchungen erforderlich. Unter dem Gesichtspunkt der Verfügbarkeit einzelner Nährstoff-Fractionen erscheint es paradox, wenn bei hohen Ionengehalten in der Mittelzelle die Kinetik der Ionenüberführung linear und verzögert verläuft, oder umgekehrt, wenn sich beim Vorliegen geringer Ionenmengen eine exponentielle und steil verlaufende Kinetik der Ionenüberführung einstellt. Es scheint unumgänglich, die EUF-Ionenüberführung aus unterschiedlichen Böden bei einheitlicher Ionenstärke zu untersuchen und zu prüfen, ob dann die vorhandenen Nährstoffreserven entsprechend unterschiedlicher Bindung an die Sorptionskomplexe extrahiert werden könnten, wobei die Pflanzenverfügbarkeit einzelner EUF-Fractionen noch zu prüfen wäre.

In Anbetracht unterschiedlich schneller Ionenüberführung während der EUF-Analyse ($K > Ca > Mg$) wäre weiterhin zu prüfen, ob einzelne Böden mit unterschiedlichem K-, Mg- und Ca-Gehalt den gleichen Zusammenhang zwischen Ionenkonkurrenz und Kinetik der Ionenfreisetzung aufweisen wie in den untersuchten Ried-Böden.

Wie gezeigt wurde, kann die kontinuierliche Registrierung der elektrischen Betriebsfaktoren bei solchen Untersuchungen eine wichtige Hilfestellung bieten. Diese Methodik könnte auch dazu dienen, durch frühzeitigen Ausschluß von Ausreißern aus der nachfolgenden chemischen Analytik die oft unbefriedigende Reproduzierbarkeit von EUF-Ergebnissen (KLEMM u. HOFFMANN, 1987; MÄHLHOP, 1987) verbessern zu helfen.

Diese Vermutung soll durch einen kleinen Exkurs unter Beweis gestellt werden:

Bei früheren Modelluntersuchungen zum Einfluß steigender el. Leitfähigkeit auf das Extraktionsverhalten der EUF-Methode (s.a. 4.1.) wurde auch der schwerste Boden (III) der Parzellen-Standorte im Hessischen Ried mit steigendem NaCl-Zusatz mit der EUF-Methode untersucht. Wie aus dem Verlauf der registrierten Elektrodenspannung hervorgeht (Abb. 32), stimmen die Parallelen von drei NaCl-Varianten recht gut überein, während eine Variante (0.01 meq. NaCl) di-

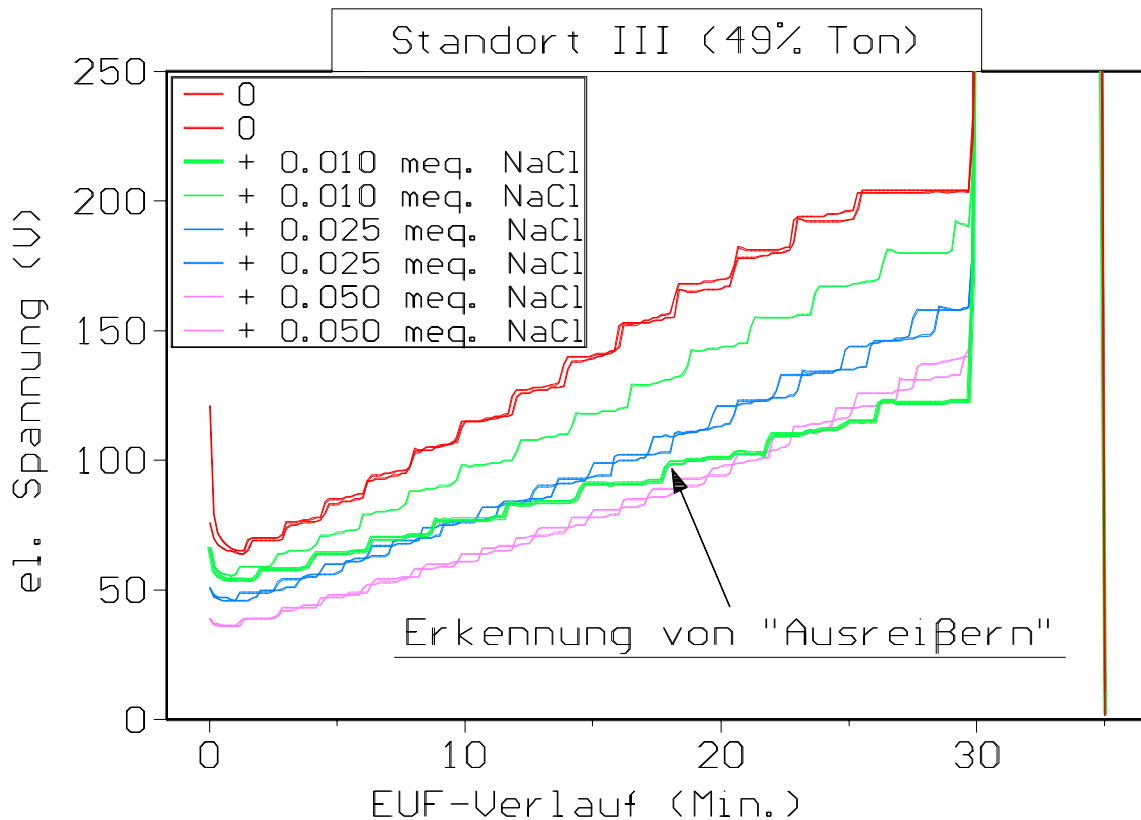


Abb. 32: Erkennung von "Ausreißern" in der EUF-Analyse anhand aufgezeichneter Daten der elektrischen Betriebsgrößen (hier: Elektrodenspannung)

vergingende Spannungsverläufe aufweist. Zu Beginn der EUF sind beide Parallelen noch auf einem ähnlich hohen Spannungsniveau. Nach etwa fünf Minuten weist eine Probe einen untypisch reduzierten Spannungsverlauf auf, der nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung auf die Präsenz einer hohen Ionenkonzentration in der EUF-Bodensuspension und auf eine demzufolge erhöhte el. Leitfähigkeit zurückgeführt werden kann.

Offenbar ist es trotz Verwendung eines Probenteilers in Anbetracht starker Partikelentmischung im Probengefäß und starker Unterschiede in der Zusammensetzung der Kationenfraktion einzelner Aggregatklassen (s.a. HAGHIGHI, 1998) nicht möglich, einheitliche aliquote Probenanteile zu entnehmen.

Neben diesen methodischen Untersuchungen zur Durchführung der EUF-Methode muß vor allem die Relevanz der hier vorgestellten Befunde für den Verlauf der Nährstoffaufnahme durch die Pflanze geprüft werden. Solche Untersuchungen wurden bereits aufgenommen.

7.) Literatur

- ALVA, A.K., M.E. SUMNER a. W.P. MILLER (1991): Relationship between ionic strength and electric conductivity for soil solutions. Soil Sci. 152, 239-242
- GRIMME, H. (1978): Zur K-Dynamik in K-fixierenden Böden. Landw. Forschg. SH 35, 205-218
- GRIMME, H. (1979): The use of rate equations for a quantitative description of K desorption from soils in an external electric field (electro-ultrafiltration). Z. Pflanzenern. Bodenkd. 142, 57-68
- HAGHIGHI, S. (1998): Einfluß der Salinität auf Ad- und Desorption von Pflanzennährstoffen unter Berücksichtigung einzelner Aggregatgrößen. Dissertation, J. Liebig-Universität Gießen
- KLEMM, H. u. G.G. HOFFMANN (1987): Erfahrungen bei der Bestimmung verschiedener Nährstoffe mit Elektro-Ultrafiltration (EUF). Landwirtsch. Forschung 40, 109-119
- MÄHLHOP, R. (1987): Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der EUF-Methode. VDLUFA-Schriftenreihe 24, 105-118
- MEHLICH, A. (1942): Rapid estimation of base-exchange properties of soil. Soil Sci. 53, 8-14
- MENGEL, K. (1988): Wissenschaftliche Grundlagen der EUF-Kalium- und Calcium-Untersuchung und entsprechende Empfehlungen. Symposiumsband des 3. Internationalen EUF-Symposiums, Mannheim I, 404-424
- MENGEL, K. u. K. UHLENBECKER (1993): Determination of available interlayer potassium and its uptake by ryegrass. Soil Sci. Soc. Am. J. 57, 761-766
- MOORE, W.J. (1983): Physikalische Chemie. W. de Gruyter, Berlin, New York

- NÉMETH, K. (1976): Die effektive und potentielle Nährstoffverfügbarkeit im Boden und ihre Bestimmung mit Elektro-Ultrafiltration (EUF).
Habilitationsschrift, J. Liebig-Universität Gießen
- NÉMETH, K. u. K. ZIEGLER (1988): Beziehungen zwischen den EUF-K-Fractionen und den nach herkömmlichen Methoden gewonnenen K-Mengen und ihre Bedeutung für die Beurteilung der K-Versorgung des Bodens.
EUF-Symposiumsband I, 71-91: Mannheim
- PAULER, B. u. K.-H. NEUMANN (1989): Untersuchungen zur Bedeutung bodenphysikalischer und bodenchemischer Kenngrößen für die Beurteilung des Zustandes der Bodenfruchtbarkeit unter Anwendung der multiplen linearen Regressionsanalyse.
Die Bodenkultur **40**, 99-117
- PAULER, B. u. K.-H. NEUMANN (1996): Modelluntersuchungen zur K-Freisetzung aus Böden mit höherer elektrischer Leitfähigkeit durch die Elektro-Ultrafiltration (EUF).
Z. Pflanzenern. Bodenk. **159**, 391-397
- PAULER, B. u. K.-H. NEUMANN: Fallstudie zur Bedeutung erhöhter Salzkonzentrationen im Beregnungswasser unter den humiden Bedingungen Mitteleuropas.
Giessener Elektronische Bibliothek, in Vorbereitung
- RICHARDS, L.A. (1969): Diagnosis and improvement of saline and alkali soils.
USDA, Agriculture handbook No. 60, 1954, Reprint 1969
- SCHINKEL, H. (1991): Die Verwendung spektrochemischer Puffer in der Flammen-AAS.
GIT Fachz. Lab. **35**, 25-30
- SCHLICHTING, E., H.-P. BLUME u. K. STAHR (1995): Bodenkundliches Praktikum.
Pareys Studentexte 81
Blackwell Wissenschaftsverlag, Berlin, Wien
- SCHMIDT, F. u. H.N. RESCH (1993): Ermittlung und Klassifizierung von Standortparametern anhand der EUF-Parameter Spannung und Anoden-Extraktmenge.
Agribiol. Res. **46**, 73-80

STEFFENS, D.: Persönliche Mitteilung.

UHLENBECKER, K. (1989): Die Kinetik der Freisetzung von Zwischenschicht-Kalium landwirtschaftlicher Böden, ermittelt mit Modelluntersuchungen, Elektro-Ultrafiltration (EUF) und einem Gefäßversuch mit *Lolium perenne*.
Dissertation, J. Liebig-Universität, Gießen

VENTER, G.C.H. (1985): The relationship between EUF-K and soil K-fractions.
Plant a. Soil 83, 201-205

Danksagung:

An dieser Stelle bedanken wir uns bei Herrn Dr. H. Tributh für seine stete Bereitschaft zu anregender Diskussion.