

**Vergleichende Betrachtung unterschiedlicher  
Phosphor-Extraktionsverfahren für landwirtschaftliche  
Nutzböden**

**Vergleichende Betrachtung unterschiedlicher  
Phosphor-Extraktionsverfahren für landwirtschaftliche  
Nutzböden**

Maria Kreimeyer

(Martikelnnummer: 70223006 )

Abschlussarbeit  
zur Erlangung des Grades

Master of Business Administration

im Studiengang  
Umwelt und Qualitätsmanagement  
an der  
Karl-Scharfenberg-Fakultät  
der Ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften

Erster Prüfer: Herr Dr. Thomas Potempa  
Zweiter Prüfer : Herr Prof. Dr. Jens Pape

eingereicht am: 11.09.2013

## Danksagung

Ich danke hiermit:

**Herrn Dr. Thomas Potempa** dafür, dass er mir die Freiheit gelassen hat, die Arbeit nach eigenen Vorstellungen zu entwickeln,

**Herrn Prof. Dr. Jens Pape** für seine hilfreichen Anregungen bei der Erstellung dieser Arbeit,

**Herrn Dr. Walter Jahn** für seine uneingeschränkte Hilfe bei der Durchführung der statistischen Auswertungen sowie für die unzähligen geduldigen Erklärungen der verschiedensten statistischen Methoden. Sein stets offenes Ohr und seine Freundlichkeit trugen wesentlich zur Fertigstellung dieser Arbeit bei,

**Herrn Dr. Jens Radicke** für das kritische Korrekturlesen der Arbeit und seine konstruktiven Vorschläge sowie dafür, dass er als Geschäftsführer der Institut Koldingen GmbH mein Studium ermöglicht hat,

**Meinen Eltern** für ihre Unterstützung und Anteilnahme ein ganzes Leben lang,

**Meiner Schwester Zuzia** für ihr ehrliches Interesse an meiner Arbeit und ihre Unterstützung,

**Meinem Mann** dafür, dass er während dieses Studiums auf einen Großteil gemeinsamer Zeit geduldig verzichtet hat.

# Inhalt

<b>Danksagung</b> .....	II
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	V
<b>Abbildungverzeichnis</b> .....	II
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	II
1. <b>Einleitung</b> .....	1
1.1 Problemstellung und Zielsetzung .....	1
2. <b>Theoretische Grundlagen</b> .....	2
2.1 Stand der Forschung .....	2
2.2 Vorstellung des Unternehmens.....	2
2.3 Darstellung der theoretischen und methodischen Grundlagen.....	3
2.3.1 Zweck der Phosphor Untersuchungen .....	3
2.3.2 Phosphor im Boden .....	4
2.3.3 Vorstellung der untersuchten Verfahren.....	8
2.3.4 Messung .....	9
3. <b>Methodik</b> .....	10
3.1 Bodenmaterial .....	10
3.2 Vorgehensweise bei der Datenauswertung.....	11
3.2.1 Korrelationsanalysen .....	12
3.2.2 Determinanten der Korrelationsmatrix.....	14
3.2.3 Multiple Korrelationskoeffizienten.....	14
3.2.4 Varianzanalytische Prüfung der vollständigen $H_0$ .....	16
4. <b>Ergebnisteil</b> .....	19
4.1 Verlauf Diagramme.....	19
4.2 Statistische Maßzahlen .....	20
4.3 Korrelationsanalysen /Korrelationsmatrix/ Korrelationskoeffizienten .....	26
4.4 Determinanten (Det) der Korrelationsmatrizen (Det(R) .....	32
4.5 Multiple Korrelationskoeffizienten für jede einzelne Extraktionslösung in Abhängigkeit von den anderen Extraktionslösunge.....	32
4.6 Varianzanalytische Prüfung .....	33
4.6.1 Varianzhomogenität .....	33
4.6.2 Varianzanalyse für alle Stichproben.....	34
4.6.3 Varianzanalyse für Konzentrationsbereich $P_2O_5$ (Dyer) <50mg/100g .....	37

4.6.4	Varianzanalyse für Konzentrationsbereich P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Dyer) >50mg/100g	37
4.6.5	Varianzanalyse für pH <sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> <6	40
4.6.6	Varianzanalyse für pH <sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> >6	42
4.7	Bildliche Vergleiche	44
5.	<b>Richtigkeit der Messergebnisse</b>	46
6.	<b>Diskussion</b>	49
6.1	Interpretation	49
6.1.1	Unterschiede zwischen Extraktionsverfahren anhand von statistischen Maßzahlen	49
6.1.2	Beziehungen zwischen den untersuchten Extraktionsverfahren	53
6.1.3	Gleichwertigkeit der untersuchten Extraktionsverfahren	54
6.2	Methodendiskussion	55
6.3	Vergleich mit anderen Studien	59
7.	<b>Zusammenfassung</b>	61
8.	<b>Literaturverzeichnis</b>	63
9.	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	66

**Anhang 1:** Vergleich: pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>:pH<sub>CaCl<sub>2</sub></sub>

**Abhang 2:** Bodenarten in Oberböden Deutschlands (Mit freundlicher  
Genehmigung der BGR Hannover)

**Abhang 3:** Vergleich: Phosphor-Gehaltsklasseneinstufung

## Abkürzungsverzeichnis

AFNOR	L'Association Française de Normalisation
AL	Ammonium-Lactat
ANOVA	Analysis Of Variance
BAM	Bemonsterings-en analysemethodes voor bodem in het kader van het mestdecreet
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BIPEA	Bureau Interprofessionnel des Etudes Analytiques
CAL	Calcium-Lactat
DL	Doppellactat
CFA	Continuous-Flow Analysis
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
LFBMV	Landwirtschaftliche Fachbehörde des Landes Mecklenburg-Vorpommern
LLVG	Landesamt für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurneuordnung
LÜRVA	Länderübergreifender Ringversuche nach Fachmodul Abfall
IS	Lehmiger Sand
LSD	Least significant difference
LVLFA	Landesanstalt für Landwirtschaft, Forsten und Gartenbau des Landes Sachsen-Anhalt
NF	Norme française
sL	sandiger Lehm

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Institut Koldingen GmbH .....	3
Abbildung 2: Flow Diagramm – CFA Bestimmung .....	9
Abbildung 3: Ablaufschema statistische Auswertung .....	11
Abbildung 4: Visuelle Einschätzung der Größe eines Korrelationskoeffizienten .....	13
Abbildung 5: Abhängigkeitsgraph zwischen Zufallsgrößen X und Y .....	15
Abbildung 6: Darstellung der Kombination aller Y's auf die X's .....	16
Abbildung 7: Verlaufdiagramm für beide Bodenarten .....	19
Abbildung 8: Häufigkeitsverteilungen für ELDyer und ELDL .....	21
Abbildung 9: Streudiagramm für die Extraktionslösungen ELDyer und ELDK .....	26
Abbildung 10: Streudiagramme für die fünf Extraktionslösungen und alle Proben .....	27
Abbildung 11: Korrelationsdiagramme für alle Extraktionslösungen und pH .....	28
Abbildung 12: Streudiagramm für alle Extraktionslösungen .....	36
Abbildung 13: Box Plots für die Extraktionslösungen .....	36
Abbildung 14: Box Plots für die Extraktionslösungen in Konzentrationsbereich $P_2O_5$ (Dyer) < 50 mg/100g .....	38
Abbildung 15: Box Plots für die Extraktionslösungen in Konzentrationsbereich $P_2O_5$ (Dyer) > 50 mg/100g .....	40
Abbildung 16: Box Plots für die Extraktionslösungen für $pH_{(H_2O)} < 6$ .....	42
Abbildung 17: Box Plots für die Extraktionslösungen für $pH_{(H_2O)} > 6$ .....	44
Abbildung 18: Flächendiagramm für ELDK/ELDL/ELDyer .....	45
Abbildung 19: Flächendiagramm für ELDK/ELAL/ELCAL .....	45
Abbildung 20: Flächendiagramm für ELAL/ELDL/ELCAL .....	46
Abbildung 21: Mittelwerte $P_2O_5$ [mg/100g] einzelne Extraktionsverfahren.....	50
Abbildung 22: pH-Werte einzelne Extraktionsverfahren .....	50
Abbildung 23: Schüttelzeiten einzelne Extraktionsverfahren .....	51
Abbildung 24: Zusammenstellung Mittelwerte, pOH- Werte und Schüttelzeiten einzelne Extraktionsverfahren.....	51
Abbildung 25: Flächenanteile typischer Bodenarten – Gruppen in Oberböden Deutschlands.....	57

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beschreibung der Extraktionsverfahren .....	8
Tabelle 2: Versuchsplan .....	10
Tabelle 3: Summenstatistiken für vereinigte Probe .....	20
Tabelle 4 :Summenstatistiken für anmoorigen schwach lehmigen Sand .....	22
Tabelle 5: Summenstatistiken für sandigen Lehm .....	22
Tabelle 6: Summenstatistiken für den Konzentrationsbereich $P_2O_5$ (Dyer) < 50 mg/100g	23
Tabelle 7: Summenstatistiken für den Konzentrationsbereich $P_2O_5$ (Dyer) > 50 mg/100g .....	24
Tabelle 8: Summenstatistiken für $pH_{(H_2O)} < 6$ .....	25
Tabelle 9: Summenstatistiken für $pH_{(H_2O)} > 6$ .....	25
Tabelle 10: Die Korrelationsmatrix für vereinigte Probe .....	29
Tabelle 11: Korrelationsmatrix für anmoorigen schwach lehmigen Sand.....	29
Tabelle 12: Korrelationsmatrix für sandigen Lehm .....	30
Tabelle 13: Korrelationsmatrix für die Konzentrationsbereich $P_2O_5$ (Dyer) < 50 mg/100g .....	30
Tabelle 14: Korrelationsmatrix für die Konzentrationsbereich $P_2O_5$ (Dyer) > 50 mg/100g .....	31
Tabelle 15: Korrelationsmatrix für $pH_{(H_2O)} < 6$ .....	31
Tabelle 16: Korrelationsmatrix für $pH_{(H_2O)} > 6$ .....	31
Tabelle 17: Die Determinanten (Det) der Korrelationsmatrizen (Det(R) .....	32
Tabelle 18: Multiple Korrelationskoeffizienten für alle Extraktionslösungen .....	33
Tabelle 19: Varianzhomogenität Prüfung .....	34
Tabelle 20: Varianztabelle für vereinigte Probe .....	34
Tabelle 21: Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle für vereinigte Stichprobe.....	35
Tabelle 22: Varianztabelle für die Konzentrationsbereich $P_2O_5$ (Dyer) < 50 mg/100g .....	37
Tabelle 23: Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle für Konzentrationsbereich $P_2O_5$ (Dyer) < 50 mg/100g .....	38
Tabelle 24: Varianztabelle für die Konzentrationsbereich $P_2O_5$ (Dyer) > 50 mg/100g.....	39
Tabelle 25: Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle für Konzentrationsbereich $P_2O_5$ (Dyer) > 50 mg/100g .....	39
Tabelle 26: Varianztabelle für $pH_{(H_2O)} < 6$ .....	41
Tabelle 27: Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle für $pH_{(H_2O)} < 6$ .....	41
Tabelle 28 : Varianztabelle für $pH_{(H_2O)} > 6$ .....	43
Tabelle 29: Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle für $pH_{(H_2O)} > 6$ .....	43



Tabelle 30: Zusammenstellung der Kenndaten der verwendeten Referenzmaterialien ....	48
Tabelle 31 : Richtigkeit nach Blindwertabzug .....	56

# 1. Einleitung

## 1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Die Extraktionsverfahren zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphorgehaltes in landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzten Böden sind von Region (oder Land) zu Region unterschiedlich. Ebenso unterschiedlich sind die dazugehörigen Düngeempfehlungen. In den vergangenen 100 Jahren wurde in den europäischen und außereuropäischen Ländern eine große Anzahl an Untersuchungsmethoden entwickelt. Bis heute wird immer noch mit den verschiedensten Extraktionsmitteln experimentiert, um den pflanzenverfügbaren Nährstoffgehalt des Bodens zu bestimmen und davon seine Düngerbedürftigkeit abzuleiten. In verschiedenen europäischen und außereuropäischen Ländern haben sich die chemischen Extraktionsverfahren wie z.B. die Doppellactatmethode (DL-Methode), die Ammonium-Lactat-Essigsäure-Methode (AL-Methode), die Calcium-Lactat-Essigsäure-Methode (CAL-Methode) und die Natriumhydrogenkarbonat Methode ( $\text{NaHCO}_3$ -Methode oder Olsen-Methode) durchgesetzt.<sup>1</sup> Diese Unterschiedlichkeit der Extraktionsverfahren verursacht nicht nur Probleme bei der Erstellung von Düngeempfehlungen, sie führt auch zu enormen Schwierigkeiten bei der Organisation der Laborabläufe in überregional tätigen Laboratorien. Darüber hinaus ist es nicht hinreichend genau möglich die Prüfergebnisse verschiedener Extraktionsverfahren zu vergleichen.

Ist es wirklich notwendig, diese Vielfalt aufrecht zu erhalten? Wie sehr unterscheiden sich die Phosphorgehalte ein und derselben Probe bei den verschiedenen Extraktionsverfahren? Können die Verfahren als gleichwertig oder als vergleichbar betrachtet werden?

In dieser Arbeit soll untersucht werden, welche der fünf ausgewählten (sehr oft in der Laborroutine vorkommenden: ELDL, ELCAL, ELAL, ELDK und ELDyer) Phosphor-Extraktionsverfahren als gleichwertig anzusehen sind. Es wird auch ermittelt, wie die Extraktionsverfahren miteinander korrelieren.

---

<sup>1</sup> Vgl. (Bergmann, 1990, S. 36)

Es sollen folgende Fragen beantwortet werden: Sind die fünf ausgewählten Verfahren gleichwertig? Kann die Gleichwertigkeit für zwei ausgewählte Bodenarten nachgewiesen werden? Wie korrelieren die Extraktionslösungen miteinander?

## **2. Theoretische Grundlagen**

### **2.1 Stand der Forschung**

Es gibt einige Publikationen, die sich mit diesem Thema befassen. Allerdings wurde keine Arbeit gefunden, die genau die o. g. Zielsetzung verfolgt. In „Do different methods used to estimate soil phosphorus availability across Europe give comparable results? “ von J.A. Neyroud und P. Lischer wurden andere Extraktionsverfahren verglichen und die Untersuchungen in zwölf verschiedenen Laboren durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit werden alle Untersuchungen in einem Labor mit denselben Geräten und demselben Personal durchgeführt.

Darüber hinaus wurde von W. Übelhör ein Vergleich von 46 Ringversuchsproben einer Ringversuchsdatenbank vorgenommen, um die Gleichwertigkeit der CAL- und der DL-Methode zu überprüfen.<sup>2</sup>

In zwei VDLUFA Standpunkten aus 1997 und 1999 werden ELDL und ELCAL als fast identisch betrachtet.<sup>3</sup>

### **2.2 Vorstellung des Unternehmens**

Die Institut Koldingen GmbH wurde 1946 als „LIG“ (Land-Inventar-G.m.b.H.) gegründet und entwickelte sich nach der Umfirmierung in die Bodenuntersuchungs-Institut Koldingen Dr. H. von Rohr GmbH & Co.KG zum führenden privaten Bodenuntersuchungslabor in Westdeutschland. Im Jahr 1999 erfolgte die Übernahme durch die AGROLAB GROUP, wodurch sich in den Folgejahren das Untersuchungsspektrum des mittlerweile in Institut Koldingen GmbH umbenannten Prüflabors deutlich erweiterte. Mittlerweile ist die Institut Koldingen GmbH als Teil der

---

<sup>2</sup> Vgl. (Übelhör, 2013)

<sup>3</sup> Vgl. (VDLUFA, 1999), (Ders., 1997)

AGROLAB GROUP ein europaweit tätiger, nach ISO/IEC 17025:2005 akkreditierter Analytikdienstleister, der neben der klassischen Bodenuntersuchung auch vielfältige weitere Matrices und Parameter anbietet.



Abbildung 1: Institut Koldingen GmbH

## **2.3 Darstellung der theoretischen und methodischen Grundlagen**

### **2.3.1 Zweck der Phosphor Untersuchungen**

Die ab dem 19. Jahrhundert stetig steigende Einwohnerzahl und die damit einhergehende intensive Pflanzen- und Tierproduktion hat letztendlich den Anstoß zur Ermittlung der Nährstoffbedürftigkeit der Böden gegeben. Um die pflanzenbaulichen Erträge zu optimieren bzw. zu steigern, werden die pflanzenverfügbaren Hauptnährstoffe wie z.B. Kalium, Phosphor, Magnesium, Stickstoff sowie Mikronährstoffe wie z. B. Bor, Mangan und Zink bestimmt. Anhand dieser Ergebnisse und der Kenntnis des Nährstoffbedarfs der einzelnen Kulturen

kann der Düngebedarf der untersuchten Standorte ermittelt werden.<sup>4</sup> Darüber hinaus hängt der Düngebedarf (bzw. die Düngeempfehlung) von weiteren Einflussfaktoren wie Ton- und Humusgehalt des Bodens, pH Wert, Bodenart und/oder Aktivität von bestimmten Mikroorganismen im Boden ab.

Der steigende Einsatz von mineralischen und organischen Düngemitteln in der Landwirtschaft kann zudem zu einer negativen Umweltbelastung führen.<sup>5</sup>

Die Düngebedürftigkeit des Bodens, soll die Frage beantworten:

„... welche Mengen am Pflanzennährstoffen in leichtlöslicher Form zur Verfügung stehen bzw. welche Mengen dem Boden noch zugeführt werden müssen, um wirtschaftlich die höchstmögliche Erträge zu erzielen...“<sup>6</sup>

Mit dem steigenden Bedarf an Agrarprodukten wurden auch immer mehr chemische Extraktionsverfahren für die Bestimmung des P- und K-Bedarfs von Böden entwickelt. Wo welche Extraktionsmethode angesetzt wurde, hing zu dieser Zeit oft auch von der Persönlichkeit des Wissenschaftlers auf diesem Gebiet ab.<sup>7</sup>

Aus ökonomischen Gesichtspunkten wird immer noch nach einem „Allround“-Verfahren gesucht, das es ermöglicht, mit nur einem Extraktionsmittel standortunabhängig die pflanzenverfügbaren Mineralstoffe zu bestimmen.<sup>8</sup>

### **2.3.2 Phosphor im Boden**

In Böden liegt der P-Gehalt im Bereich von 0,04-0,18 %  $P_2O_5$ . Der P-Gehalt steigt in der Regel mit dem Tongehalt des Bodens an. Die Phosphatformen in Böden können in anorganische Phosphate, organische P-Verbindungen und adsorbiertes Phosphat unterteilt werden.<sup>9</sup>

Bei den anorganischen Phosphaten handelt sich überwiegend um schwerlösliche Orthophosphate. Dazu gehören:

- Calciumphosphate – die in Form von Mischungen aus Hydroxylapatit  $Ca_5(PO_3)_3(OH)$  und Fluorapatit  $Ca_5(PO_3)_3F$  vorliegen. Bei  $pH < 7$  ist Apatit instabil und wird zersetzt.

---

<sup>4</sup> Vgl. (Bergmann, 1990, S. 8)

<sup>5</sup> Vgl. (Ebd. S. 8)

<sup>6</sup> (Ebd. S. 16)

<sup>7</sup> Vgl. (Ebd. S. 13)

<sup>8</sup> Vgl. (Ebd. S. 48-50)

<sup>9</sup> Vgl. (Schachtschabel et al., 1989, S. 245)

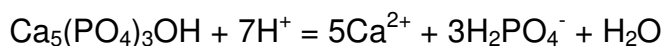
- Umwandlungsprodukte von Düngerphosphaten, wie:  
Dicalciumphosphat  $\text{CaHPO}_4$  oder Octacalciumphosphat  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$
- Amorphe Aluminiumphosphate wie Variscit  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , die neben Strengit  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in stark sauren Böden vertreten sind.
- Vivianit  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , der unter anaeroben Verhältnissen zu finden ist.

Bei den organischen P-Verbindungen handelt es sich meistens um Phytate und einen kleinen Anteil an Nucleinsäuren, Phosphorlipiden, Zuckerphosphaten und Phosphorproteinen.

Bodenphosphat liegt in Böden teilweise in adsorbierter Form vor, vor allem in Böden mit hohem Gehalt an Eisenoxiden oder Allophanen, wo Hydroxide,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ -Oxide und Tonminerale als Adsorbens dienen.<sup>10</sup>

Bei normalen pH-Werten ( $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} = 5,5$  bis  $6$ )<sup>11</sup> finden sich in Böden meistens Calciumphosphate  $[\text{P}(\text{Ca})]$  und adsorbiertes Phosphat  $[\text{P}(\text{Al,Fe})]$ . Deren Anteile sind von der Anwesenheit eines Adsorbens und vom pH-Wert selbst abhängig. Mit steigender Ca-Sättigung (also steigendem pH-Wert) sinkt der Anteil des adsorbierten Phosphats. Gleichzeitig steigt der Anteil der Ca-Phosphate. Allerdings kann adsorbierter Phosphor auch in kalkhaltigen Böden vorliegen (Dicalciumphosphate und Ca-reichere Phosphate). Als Endprodukte dieser Umsetzung können Apatite und Octacalciumphosphate entstehen.

Bei niedrigen pH-Werten, hoher organischer Substanz des Bodens und geringer Korngröße des Bodens, wird der Umsatz des Apatits in Rohphosphate begünstigt. Diese Umsetzung kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Eine Düngewirkung von Rohphosphaten ist erst bei  $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} < 5,5$  zu erwarten.

12

<sup>10</sup> Vgl. (Schachtschabel et al., 1989, S. 246)

<sup>11</sup> Vgl. (Ebd. S. 121)

<sup>12</sup> Vgl. (Ebd. S. 248)

Die Löslichkeit des Bodenphosphats erfolgt durch drei Mechanismen: Desorption, Lösung fester P-Verbindungen und Austausch der P-Verbindungen durch  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen (wie auch der Ligandenaustausch – Verdrängung durch  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle).

In normalen pH-Bereich liegt anorganischer Phosphor fast nur als  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$  vor. Erst bei  $\text{pH} > 9,5$  liegt auch  $\text{PO}_4^{3-}$  vor.

Die Extrahierbarkeit der verschiedenen P-Bindungsformen hängt unter anderem von folgenden Faktoren ab:

- pH-Wert

Mit steigendem pH Wert steigt der Anteil an Calciumphosphaten und sinkt der Anteil des adsorbierten Phosphats.

- Art der austauschbaren Kationen

Von entscheidendem Einfluss auf die Phosphatdesorption ist die Bindungsstärke der austauschbaren Kationen. Diese steigt in der Reihe  $\text{Ca} < \text{Mg} < \text{K} < \text{Na}$ . Das bedeutet, dass durch bestimmte Lösungen, die z. B. K-Ionen enthalten, mehr Phosphat aus Böden desorbiert bzw. extrahiert werden kann als durch Extraktionslösungen mit z.B. Ca-Kationen.

- Elektrolytenkonzentration

Die Phosphatdesorption sinkt mit steigender Elektrolytkonzentration der Lösung.

- Redoxpotential

Durch ein niedriges Redoxpotential der Böden wird die Löslichkeit erhöht. Das beruht an die Tatsache, dass im reduzierenden Milieu Eisen(III)oxide unter Freisetzung von Phosphationen zu Eisen(II) umgewandelt werden.

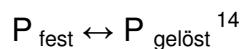
- Gehalt an organischen Stoffen und Kieselsäure

Organische Anionen desorbieren Phosphationen oder blockieren deren Adsorption. Viele organische Säuren können mit  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen wasserlösliche Komplexe bilden und dadurch die Löslichkeit schwerlösliche Phosphate erhöhen.<sup>13</sup>

---

<sup>13</sup> Vgl. (Schachtschabel et al., 1989, S. 249-252)

Beim Extraktionsvorgang von Phosphorverbindungen entsteht ein dynamisches Gleichgewicht, das wie folgt beschrieben werden kann:



Zur Bestimmung der Phosphorversorgung in Böden gibt es zahlreiche chemische Verfahren. In Deutschland hat sich vor allem die ELDL- und ELCAL-Methode etabliert. In den Niederlanden wird neben der P-Wasser Methode die ELAL-Methode angewendet. In England, den USA und Dänemark wird die P-Olsen (hier ELDK) Methode verwendet. In den USA werden darüber hinaus noch Methoden wie Mehlich I (0,05 M HCl + 0,0125 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Bray-P2 (0,03 M NH<sub>4</sub>F + 0,1 HCl) benutzt. In Frankreich wird abhängig vom pH des Bodens ELDyer (Monohydrogenzitrone Säure) oder Herbert-Methode (Ammoniumoxalat) eingesetzt.

Jedes dieser Extraktionsverfahren hat seine Vor- und Nachteile und wurde für bestimmte Bodeneigenschaften entwickelt. Daraus könnte man schlussfolgern, dass einzelne Extraktionsverfahren nur für einen bestimmten Bodentyp oder eine limitierte Gruppe von Bodenarten (mit einer bestimmten Zusammensetzung) optimal geeignet sind, was in der täglichen Laborroutine aber nicht umsetzbar wäre.

Als Beispiel für die unterschiedlichen Eigenschaften von Extraktionslösungen werden hier die „Spezialitäten“ von ELDK, ELDL und ELCAL vorgestellt.

ELDK mit pH 8,5 wurde speziell für kalkhaltige Böden (> 2% CaCO<sub>3</sub>) entwickelt.<sup>15</sup> Die Ionen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und OH<sup>-</sup> bei pH 8,5 erniedrigen die Ca-Konzentration durch Bildung von CaCO<sub>3</sub>. Gleichzeitig erfolgt die Bindung von Al<sup>3+</sup> und Fe<sup>3+</sup> in Oxyhydroxide.

Aufgrund der hohen Ca-Ionenkonzentration in ELCAL-Lösung werden die apatitische Phosphate, die auf neutralen bis alkalischen Böden nur geringe Düngewirksamkeit haben, nicht gelöst. Das kann zur Unterbewertung bei sauren Böden führen.<sup>16</sup>

ELCAL ist gegenüber der ELDL und ELAL stärker gepuffert und kann auch für kalkhaltige Böden (bis zu 15% CaCO<sub>3</sub>), solange der pH-Wert der Extraktionslösung < 4,7 bleibt, angewendet werden. Bei höheren Carbonatgehalten erhöht sich der pH-Wert, was zu einer Unterbewertung führen kann. Mit zunehmender Erschöpfung der Pufferkapazität der Extraktionslösung werden die Bodenphosphate nur unvollständig

---

<sup>14</sup> Vgl. (Schachtschabel et al., 1989, S. 253)

<sup>15</sup> Vgl. (Sims T., 2000, S. 20-21)

<sup>16</sup> Vgl. (VDLUFA I, A6.2.1.1, G.Kießling, Gg. Hoffmann, 2002).



extrahiert. Bei pH>7 muss daher eine Korrektur der Phosphorgehalte durchgeführt werden.<sup>17</sup>

ELDL ist für kalkfreie bis kalkarme Böden ohne größere Mengen von apatitischen Phosphaten geeignet.<sup>18</sup>

### 2.3.3 Vorstellung der untersuchten Verfahren

In dieser Arbeit wurden fünf Extraktionsverfahren untersucht. Die wichtigsten Kenndaten für diese Verfahren wurden in Tabelle 1 zusammengestellt.

Methode:	ELCAL	ELDL	ELAL	ELDK (NaHCO <sub>3</sub> )	ELDyer
Extraktionslösung	770 g Calciumlactat 395 g Calciumacetat 895 ml Essigsäure (100%) auf 50 L demin. Wasser	120g Calciumlactat 53 ml Salzsäure (25%) auf 10 L mit demin. Wasser. 1:20 verdünnen	89, 3 ml Essigsäure (100%) , 38,5 g Ammoniumacetat 500 g Milchsäuremisch ung auf 5 L demin. Wasser	420 g Natriumhydrogen carbonat auf 10 l demin. Wasser pH auf 8,5 einstellen	20g Zitronensäure auf 1 L demin..Wasser
pH Extraktionslösung	4,1	3,6	3,75	8,5	2,3
Boden : Lösung	5g :100ml	4g:200 ml	5g :100 ml	5g:100ml	10g:50 ml
Extraktionszeit/ Schüttelzeit [min]	90	90	240	30	960
Methode der Schüttung	Über Kopf	Über Kopf	Über Kopf	Über Kopf	Über Kopf
Endbestimmung	Fotometrisch	Fotometrisch	Fotometrisch	Fotometrisch	Fotometrisch

Tabelle 1: Beschreibung der Extraktionsverfahren<sup>19</sup>

<sup>17</sup> Vgl. (VDLUFA I, A6.2.1.1 , G.Kießling, Gg. Hoffmann, 2002)

<sup>18</sup> Vgl. (VDLUFA I, A6.2.1.2, 1991)

<sup>19</sup> Vgl. (Holste P., 2013); (Lorenz, 2011); (BAM, 2010); (AFNOR, 1999); (Landbrugsministeriet Plantedirektoratet, 1994); (VDLUFA I, A6.2.1.1 , G.Kießling, Gg. Hoffmann, 2002); (VDLUFA I, A6.2.1.2, 1991)

Alle Extraktionen und Messungen wurden nach folgenden Normen durchgeführt:

ELCAL: VDLUFA I, A 6.2.1.1 (2012)

ELDL: VDLUFA I, A 6.2.1.2 (1997)

ELDyer: NF X 31-160

ELAL: BAM/deel1/11 3.1 (2010)

ELDK: (Landbrugsministeriet Plantedirektoratet, 1994)

### 2.3.4 Messung

Der Phosphorgehalt wurde für alle Extraktionsverfahren fotometrisch mit Hilfe des „continuous flow“ Verfahrens (CFA) ermittelt. In Abbildung 2 ist das Prinzip der CFA Messung schematisch dargestellt:

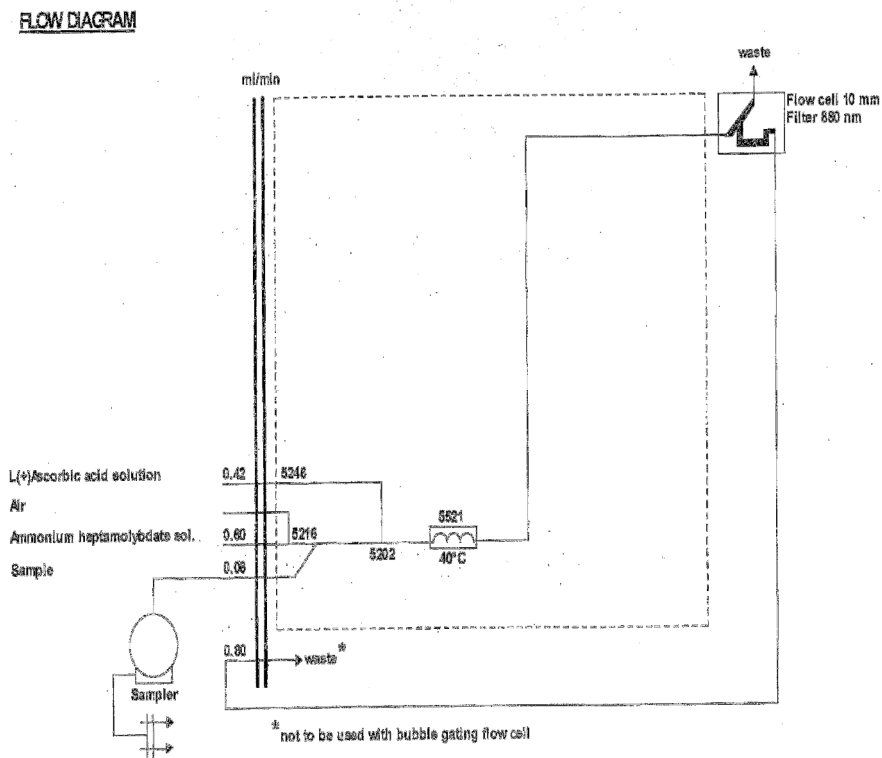
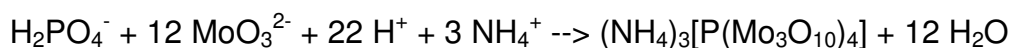


Abbildung 2: Flow Diagramm – CFA Bestimmung<sup>20</sup>



<sup>20</sup> Vgl. (Skalar Analytical B.V., 2009)

### 3. Methodik

#### 3.1 Bodenmaterial

Jeweils 51 Proben zwei verschiedener Bodenarten (anmooriger schwach lehmiger Sand und sandiger Lehm) wurden nach fünf verschiedenen europäischen P-Extraktionsverfahren (Deutschland: zwei Verfahren, jeweils ein Verfahren aus Frankreich, Belgien und Dänemark) extrahiert und vermessen (insgesamt 510 Messwerte).

Alle Extraktionsschritte und alle Messungen wurden in der Institut Koldingen GmbH durchgeführt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Umgebungsbedingungen (Personal, Temperatur, Prüfmittel u.s.w.) in diesem akkreditierten Prüflabor über den Prüfzeitraum konstant waren. Der einzige variable Faktor war demzufolge das Extraktionsverfahren.

Bei dem Bodenmaterial handelte sich um reale Rückstellproben (luftgetrocknet und auf < 2,0 mm gemahlen und gesiebt). Alle Proben wurden durch die Bestimmung der Bodenart (Ton/Schluff/Sand) charakterisiert. Diese Bestimmung wurde mit Hilfe der Korngrößenverteilungsmethode nach DIN ISO 11277 sowie der Fingertestmethode (VDLUFA Methodenhandbuch I, D.2.1) durchgeführt. Darüber hinaus wurde der pH-Wert in Wasser und CaCl<sub>2</sub> bestimmt.

Probe Nr.	Fingertest	Bodenart	pH H <sub>2</sub> O	P-Gehalt Verfahren 1	P-Gehalt Verfahren 2	P-Gehalt Verfahren 3	P-Gehalt Verfahren 4	P-Gehalt Verfahren 5
1	Bodenart1	X	X	X	x	X	x	X
2	Bodenart1	X	X	X	X	X	X	X
3	Bodenart1	X	X	X	X	X	X	X
..	Bodenart1	X	X	X	X	X	X	X
51	Bodenart1	X	X	X	X	X	X	X
52	Bodenart2	X	X	X	X	X	X	X
...	Bodenart2	X	X	X	X	X	X	X
102	Bodenart2	x	x	x	X	x	X	x

Tabelle 2: Versuchsplan

(X = Ergebnis)

Um die Richtigkeit der Prüfergebnisse abzusichern, wurde für jede Methode ein Referenzmaterial über das Gesamtverfahren mitgeführt.

Darüber hinaus wurden teilweise auch andere Parameter (Kalium, Magnesium, Schwermetalle) mitbestimmt. In der vorliegenden Arbeit wird aber ausschließlich der Nährstoff  $P_2O_5$  betrachtet.

### 3.2 Vorgehensweise bei der Datenauswertung

Die Vorgehensweise bei der statistischen Auswertung für die vorliegende Arbeit wird schematisch in Abbildung 3 dargestellt.

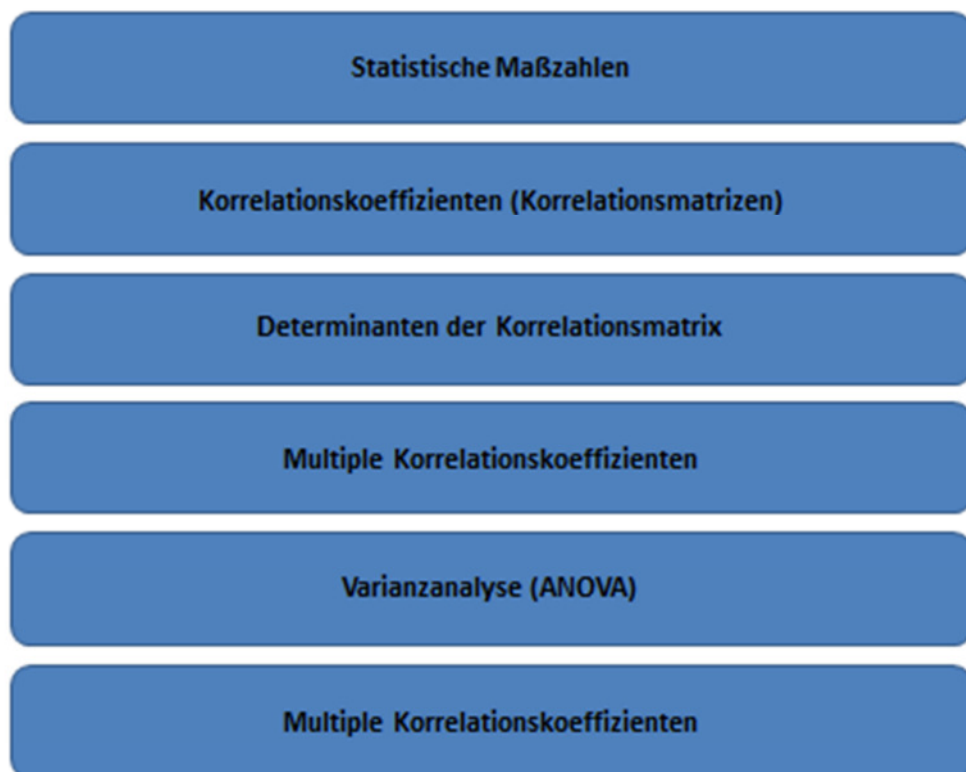


Abbildung 3: Ablaufschema statistische Auswertung

Auf der Basis des vorhandenen Datenmaterials wurde geprüft, ob die fünf gewählten Extraktionslösungen hinsichtlich der Extrahierbarkeit von Phosphorverbindungen als gleichwertig anzusehen sind und wie die einzelne Extraktionsverfahren miteinander korrelieren.

Die fünf verwendeten Extraktionslösungen wurden wie folgt benannt:

- ELDyer oder Dyer = Citronensäure Extraktion
- ELDK oder DK =  $\text{NaHCO}_3$  Extraktion (Olsen-P)
- ELCAL oder CAL = Calcium-Acetat-Lactat
- ELDL oder DL = Doppel-Lactat
- ELAL oder AL = Ammonium-Lactat
- $\text{CAL}_{\text{alt}}$  = Calcium- Acetat - Lactat (Daten aus LIMS)

Der P-Gehalt wurde immer als  $\text{P}_2\text{O}_5$  in mg/100g angegeben.

Die zu prüfende Hypothese lautete:

$$H_0: \mu_{\text{Dyer}} = \mu_{\text{DK}} = \mu_{\text{CAL}} = \mu_{\text{DL}} = \mu_{\text{AL}}$$

gegen die

$$H_1: \mu_{\text{Dyer}} \neq \mu_{\text{DK}} \neq \mu_{\text{CAL}} \neq \mu_{\text{DL}} \neq \mu_{\text{AL}},$$

wobei  $\mu$ 's die Erwartungswerte der angenommenen multivariaten Normalverteilungen  $N_n(\mu_{\text{Dyer}}, \Sigma), \dots, N_n(\mu_{\text{AL}}, \Sigma)$  sind.<sup>21</sup>

### 3.2.1 Korrelationsanalysen

Die in dieser Studie betrachteten Extraktionslösungen ELDyer, ELDK, ELCAL, ELDL und ELAL sind nicht unabhängig voneinander, sondern mehr oder weniger miteinander korreliert.

Der Grad der Abhängigkeit zwischen einzelnen Paaren von Variablen wird mittels Korrelationsanalyse quantifiziert. Zur Einschätzung der Größe eines Korrelationskoeffizienten wird die Abbildung 4 herangezogen.

---

<sup>21</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

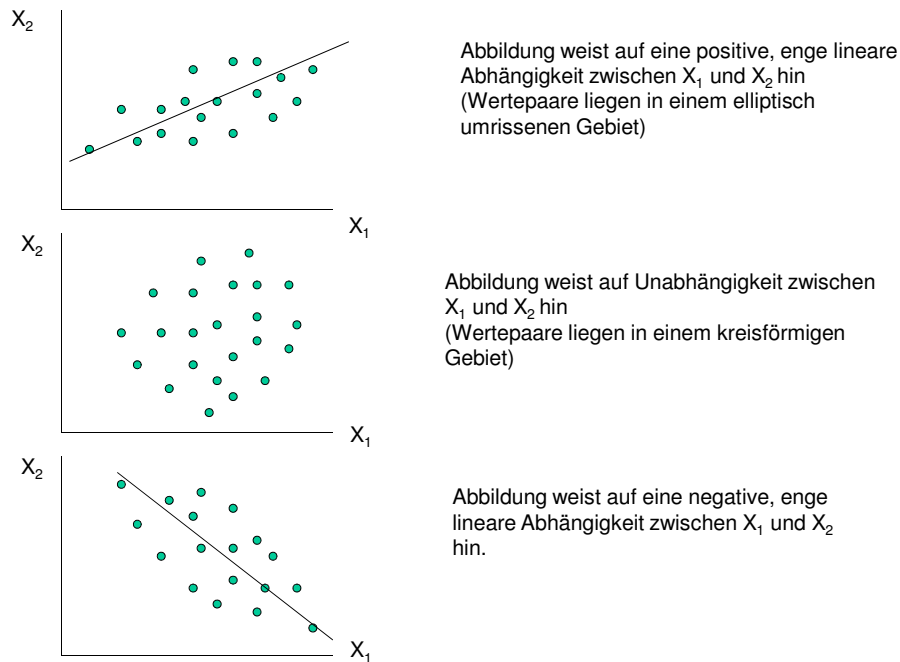


Abbildung 4: Visuelle Einschätzung der Größe eines Korrelationskoeffizienten<sup>22</sup>

Ein Korrelationskoeffizient wird nach der Beziehung:

$$r_{12} = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{1,i} - \bar{X}_1)(X_{2,i} - \bar{X}_2)}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (X_{1,i} - \bar{X}_1)^2 \sum_{i=1}^N (X_{2,i} - \bar{X}_2)^2}}$$

berechnet. Der Zähler des Bruches heißt Kovarianz und misst die Veränderung von  $X_1$  in Abhängigkeit der Veränderung von  $X_2$ . Da sowohl  $X_1$  als auch  $X_2$  dimensionsabhängig sind, muss der Zähler normiert werden. Hierfür wird die Wurzel aus den Varianzen der beiden Variablen verwendet. Der Korrelationskoeffizient  $r_{12}$  ist damit eine Größe aus dem Intervall  $-1 \leq r_{12} \leq 1$ . Der Korrelationskoeffizient ist symmetrisch, d.h.  $r_{12} = r_{21}$ .<sup>23</sup>

Sind die beiden Variablen  $X_1$  und  $X_2$  unabhängig voneinander, dann ist der Korrelationskoeffizient  $r_{12} = 0$ . Sind die beiden Variablen mit Wahrscheinlichkeit 1 linear abhängig voneinander, dann ist  $r_{12} = 1$ . Das Vorzeichen gibt die Richtung des linearen Zusammenhanges an.

<sup>22</sup> Vgl. (Jahn Dr., W., L. Braun, 2006, S. 9)

<sup>23</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a) (Ders., 2006, S. 234-240)

Die Korrelationskoeffizienten zwischen allen möglichen Paaren von Variablen werden in der Korrelationsmatrix  $R = (r_{12})$  angeordnet. Diese Matrix ist symmetrisch.<sup>24</sup>

### 3.2.2 Determinanten der Korrelationsmatrix

Um die Information einer Korrelationsmatrix auf wenige Zahlen zu verdichten, wurde die Determinante der Korrelationsmatrix berechnet.<sup>25</sup> Ist der Wert der Determinante der Korrelationsmatrix gleich Null, dann gibt es mit der Wahrscheinlichkeit 1 mindestens eine lineare Abhängigkeit zwischen den Variablen. Sind alle Variablen mit großer Wahrscheinlichkeit unabhängig voneinander, dann nimmt die Determinante den Wert 1 an.<sup>26</sup>

In der Folge werden die Determinanten der beiden Teilstichproben und der vereinigten Stichprobe betrachtet.<sup>27</sup>

### 3.2.3 Multiple Korrelationskoeffizienten

Das zweite globale Abhängigkeitsmaß ist der multiple Korrelationskoeffizient.<sup>28</sup> Wenn z.B. der Vektor der zufälligen Variablen  $(X^T, Y^T) = (Y_1, Y_2, X_1, X_2, \dots, X_n)$  betrachtet wird, in dem z. B. die  $Y$ 's die Böden und die  $X$ 's die Extraktionslösungen bezeichnen, dann kann die Abhängigkeitsstruktur zwischen den zufälligen Variablen aus der Abbildung 5 abgelesen werden.<sup>29</sup>

---

<sup>24</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a) (Ders., 2013c)

<sup>25</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

<sup>26</sup> Vgl. (Jahn Dr., W., L. Braun, 2006, S. 234-240)

<sup>27</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

<sup>28</sup> Vgl. (Jahn Dr., W., L. Braun, 2006, S. 234-240)

<sup>29</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

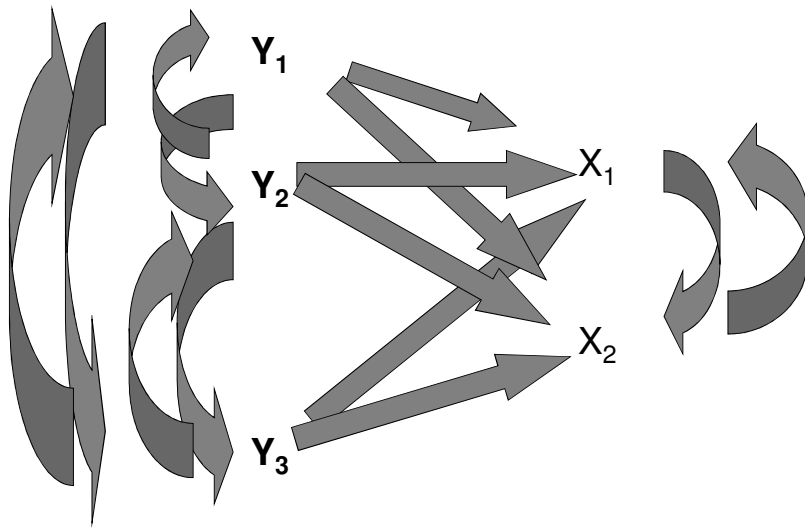


Abbildung 5: Abhängigkeitsgraph zwischen Zufallsgrößen X und Y<sup>30</sup>

Dieser Graph stellt die Korrelationsmatrix graphisch dar. Jeder dieser Pfeile symbolisiert einen Korrelationskoeffizienten.<sup>31</sup> Die Korrelationsmatrix ist der Ausdruck für die Abhängigkeitsstruktur der untersuchten Variablen.<sup>32</sup> Es wäre interessant, die Frage beantworten zu können, wie stark die Wirkung einer Extraktionslösung bei Parallelversuchen von den anderen Extraktionslösungen abhängt. Diese Fragestellung wird in Abbildung 6 visualisiert.<sup>33</sup>

<sup>30</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

<sup>31</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>32</sup> Vgl. (Jahn Dr., W., L. Braun, 2006, S. 240)

<sup>33</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)



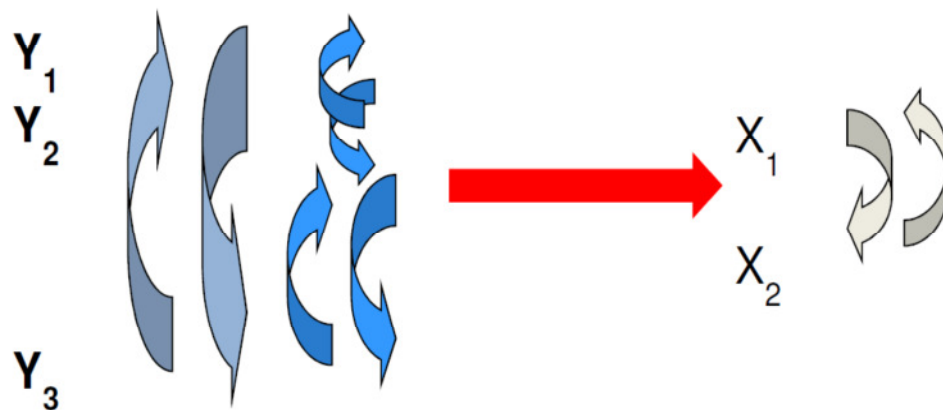


Abbildung 6: Darstellung der Kombination aller  $Y$ 's auf die  $X$ 's<sup>34</sup>

Um die Frage beantworten zu können, wurden die multiplen Korrelationskoeffizienten für jede einzelne Extraktionslösung in Abhängigkeit von den anderen Extraktionslösungen berechnet.<sup>35</sup>

### 3.2.4 Varianzanalytische Prüfung der vollständigen $H_0$

Um zwei Mittelwerte zu vergleichen, wird der t-Test angewendet. Der t-Test darf jedoch nur für maximal zwei Stichproben angewendet werden. Im vorliegenden Fall haben wir fünf Extraktionslösungen, so dass sich die Sicherheitswahrscheinlichkeit des Tests dramatisch verringern würde. Aus diesem Grund musste in diesem Fall die Varianzanalyse angewandt werden.<sup>36</sup>

Um eine Varianzanalyse durchzuführen, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt werden:

- Normalverteilung innerhalb der Stichprobe bei der abhängigen Variablen
- Varianzhomogenität der abhängigen Variablen zwischen den einzelnen Gruppen

<sup>34</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

<sup>35</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>36</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012b)

Die Normalverteilung der Stichproben wird angenommen. Diese Voraussetzung wird im weiteren Verlauf der Auswertung durch graphische Häufigkeitsverteilungen bestätigt. Die Varianzhomogenität zwischen den Gruppen wird über den Levenes-Test geprüft. Es wird darüber hinaus die Null-Hypothese getestet, d. h. es wird geprüft, ob die Varianzen innerhalb der fünf Extraktionslösungen alle gleich sind. Wenn der p-Wert (hier wird die korrekt berechneten Irrtumswahrscheinlichkeit mit p bezeichnet) kleiner ist als die angenommene Irrtumswahrscheinlichkeit  $< 0,05$ , existiert ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den Varianzen bei einem 95%-Konfidenzniveau. Das verletzt eine der wesentlichen Voraussetzungen für die Varianzanalyse und kann die statistischen Tests mitunter verfälschen.<sup>37</sup>

Falls die Varianzen nicht homogen sind, kann ANOVA (Analysis of Variance) trotzdem berechnet werden, weil es sich hier um ein balanciertes Designs mit gleichen Stichprobengrößen handelt. Darüber hinaus sind die Stichprobenumfänge  $> 30$  und damit wirkt diese Voraussetzung schwächer auf das Ergebnis. Wenn die Unterschiede in den Mittelwerten ebenfalls so groß sind wie die Unterschiede bei den Standardabweichungen [mg/100g], wirkt sich die Inhomogenität kaum aus. (Robustheit der ANOVA). Da die Stichprobenumfänge bei 100 liegen, ist die ANOVA Auswertung sehr sicher.<sup>38</sup>

Mittels der Durchführung von Post-Hoc-Tests wird die Homogenität durch Bildung eines gewogenen arithmetischer Mittels der Varianzen verbessert.<sup>39</sup>

Bei Vorliegen mehrerer Stichproben vom Umfang N für ein und dieselbe Variable (z.B. Extraktionslösung)

1. Stichprobe	2. Stichprobe	...	kte Stichprobe
$X_{11}$	$X_{12}$	...	$X_{1k}$
		...	
$X_{N1}$	$X_{N2}$	...	$X_{Nk}$

wird von folgender Identität ausgegangen:

$$(X_i - \bar{X}) = (X_i - \bar{X}_j + \bar{X}_j - \bar{X}) = (X_i - \bar{X}_j) + (\bar{X}_j - \bar{X})$$

---

<sup>37</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2013b)

<sup>38</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>39</sup> Vgl. (Ebd.)

wobei  $\bar{X}_j$  das Mittel der j-ten Stichprobe ( $j = 1, \dots, k$ ) bezeichnet. Durch algebraische Operationen (Quadrieren, Addieren) wird

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^k (X_i - \bar{X})^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^k (X_{ij} - \bar{X}_j)^2 + N \sum_{j=1}^k (\bar{X}_j - \bar{X})^2$$

- $\text{SAQ}_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2$  die Summe der Abweichungsquadrate (Gesamt)
- $\text{SAQ}_{\text{innerhalb}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^k (X_{ij} - \bar{X}_j)^2$  die Summe der Abweichungsquadrate innerhalb der einzelnen Stichproben und
- $\text{SAQ}_{\text{zwischen}} = \sum_{j=1}^k (\bar{X}_j - \bar{X})^2$  die Summe der Abweichungsquadrate zwischen den Stichproben

berechnet.

Für die Überprüfung der allgemeinen Hypothese  $H_0$  werden aus den Summen der Abweichungsquadrate die Varianzen  $S^2_{\text{innerhalb}}$  und  $S^2_{\text{zwischen}}$

- $S^2_{\text{innerhalb}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^k (X_{ij} - \bar{X}_j)^2 / k(N - 1)$

und

- $S^2_{\text{zwischen}} = \sum_{j=1}^k (\bar{X}_j - \bar{X})^2 / k - 1$

berechnet.

Daraus kann die F-Statistik berechnet werden:

- $F = \frac{S^2_{\text{zwischen}}}{S^2_{\text{innerhalb}}}$

nach F verteilt mit  $k - 1$  und  $k(N - 1)$  FG.

Aus dem F-Wert wird die zugehörige Irrtumswahrscheinlichkeit  $p$  berechnet und es wird geprüft, ob  $\alpha < 0,05$  oder  $> 0,05$ . Wenn der p-Wert  $< 0,05$  ist, muss  $H_0$  verworfen werden. <sup>40</sup>

---

<sup>40</sup> Vgl. (Jahn Dr., W., L. Braun, 2006, S. 394-398)  
(Alder H-L., Roessler E-B., 1968, S. 260-270)  
(Jahn, Dr. W., 2012b)

Wenn der F-Test zeigt, dass es signifikante Differenzen zwischen den Mittelwerten gibt, wird ein Post-Hoc-Test – kleinste signifikante Differenz (Least significant difference - LSD) durchgeführt, um die Frage zu beantworten welche Mittelwerte den signifikanten Unterschied verursachen. <sup>41</sup>

Die LSD – Intervalle werden so berechnet, dass zwei Mittelwerte als statistisch gleich angesehen werden, wenn sich diese Intervalle zu mehr als 95% überlappen.

Um die Aussagen der LSD Tests graphisch darzustellen, werden Box-Whisker Plots erstellt.

Zur Auswertung wurde Microsoft© Excel 2010 sowie die Statistikprogramme: „statgraphics centurion“ und „SPLUS for WINDOWS“ (Herr Dr. W. Jahn) verwendet.

## 4. Ergebnisteil

### 4.1 Verlauf Diagramme

Abbildung 7 zeigt das Verlauf-Diagramm für beide Bodenarten und alle fünf Extraktionslösungen.

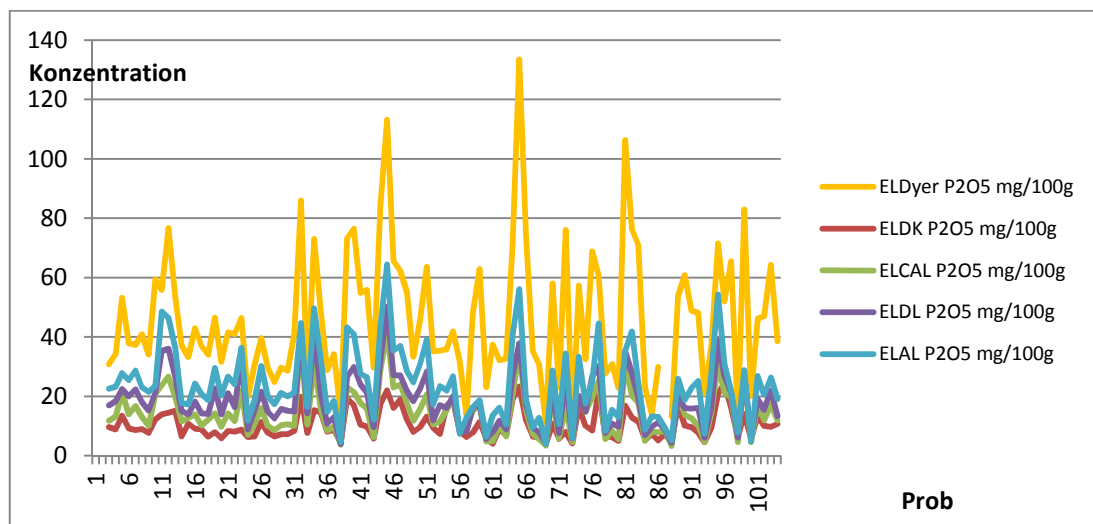


Abbildung 7:Verlaufdiagramm für beide Bodenarten

Die Extraktionslösungen ELDyer, ELDK, ELCAL, ELDL und ELAL wurden auf diese Böden angewandt. Alle fünf Kurven haben extreme Peaks

<sup>41</sup> Vgl. (Jahn Dr., W., L. Braun, 2006, S. 398)

(Konzentrationsmaxima). Viele dieser Peaks befinden sich an derselben Stelle. Das kann als Hinweis interpretiert werden, dass die verschiedenen Extraktionslösungen ähnlich reagieren.<sup>42</sup>

Unvollständige Datensätze wurden aus der Analyse entfernt.

## 4.2 Statistische Maßzahlen

Die Mittelwerte und Standardabweichungen [mg/100g] für alle untersuchten Extraktionslösungen und pH und Konzentrationsbereiche wurden in den Tabellen 3 bis 9 zusammengestellt.

	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
Anzahl	99	99	99	99	99	99
Arithmetischer Mittelwert [mg/100g]	45,5172	10,4325	14,6103	18,3778	23,9919	6,21737
Standardabweichungen [mg/100g]	22,3546	4,8115	7,61549	9,09501	12,2666	0,736838
Variationskoeffizient [%]	49,1125	46,1205	52,1609	49,4892	51,1279	11,8513
Minimum [mg/100g]	9,85	4,0075	3,3	3,9	3,9	4,83
Maximum [mg/100g]	133,5	24,3	41,6	50,3	64,4	7,9
Spannweite [mg/100g]	123,65	20,2894	38,3	46,4	60,5	2,92
Stand. Schiefe	4,51008	4,03436	3,52531	3,32293	3,17415	0,874718
Stand. Wölbung	4,17526	0,600568	1,82025	1,69386	1,3848	-1,86193

Tabelle 3: Summenstatistiken für vereinigte Probe<sup>43</sup>

Neben den Summenstatistiken für die einzelnen Extraktionslösungen wurden auch die pH-Werte der Testböden statistisch ausgewertet. Dadurch wird die Charakterisierung der verwendeten Bodenproben erleichtert.

Die Extraktionslösung ELDyer liefert verschiedene, im Mittel aber die höchsten Phosphorwerte im Extrakt. Die Mittelwerte können in der Reihenfolge ELDyer>>ELAL>ELDL>ELCAL>ELDK geordnet werden. Die Varianzkoeffizienten für alle Extraktionslösungen liegen bei 46 – 52 %. Das deutet darauf hin, dass der arithmetische Mittelwert kein guter Repräsentant der Einzelwerte ist. Die Minimum

<sup>42</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

<sup>43</sup> Vgl. (Ders., 2013c)

[mg/100g]werte sind außer ELDyer für alle Extraktionslösungen sehr ähnlich. Die Schiefe ist für alle Extraktionslösungen  $>0$ , was bedeutet, dass relativ viele niedrige Werte vorliegen (Werte, die kleiner sind als der Mittelwert sind häufiger zu beobachten oder anders gesagt, der Median ist kleiner als der arithmetische Mittelwert). Zum Vergleich sind beim pH-Wert mit einer Schiefe von 0,87 die Werte deutlich symmetrischer verteilt. Diese Aussage lässt sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit verifizieren. Alle Wölbungen für die Extraktionslösungen sind positiv. Das heißt, dass die Verteilungskurve steiler als bei einer idealen Standardnormalverteilung verläuft. ELDyer hat den höchsten Wert (im Gegensatz zum ELDK), was auf eine „spitzige“ Verteilung hindeutet. Die Wölbungen für ELCAL, ELDL und ELAL sind sehr ähnlich. Beim pH-Wert ist die Wölbung negativ, was auf eine flache Verteilung hindeutet.

Um den Zusammenhang besser zu veranschaulichen, wurden die Häufigkeitsverteilungen für ELDyer und ELDL in Abbildung 8 bildlich dargestellt.

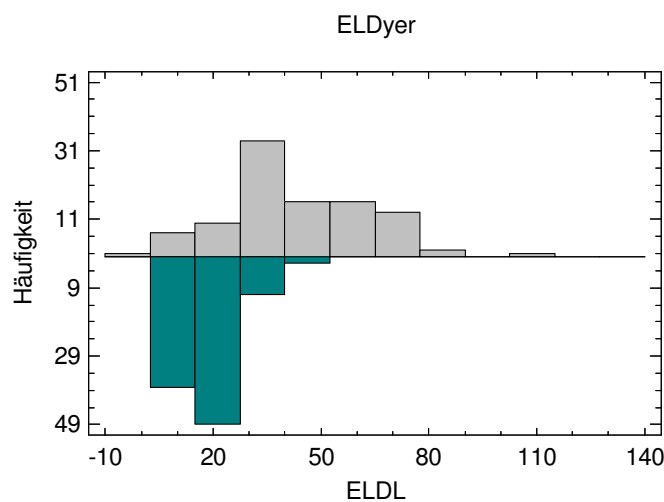


Abbildung 8: Häufigkeitsverteilungen für ELDyer und ELDL <sup>44</sup>

Dadurch wird sichtbar, dass für beide Verteilungen mehrere Werte zu beobachten sind, die niedriger als der arithmetische Mittelwert sind.

<sup>44</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
Arithmetischer Mittelwert [mg/100g]	45,5099	10,4007	14,5380	18,2830	23,8450	6,2092
Standardabweichungen [mg/100g]	22,2415	4,7976	7,6022	9,0984	12,2926	0,7376
Variationskoeffizient [%]	48,87	46,13	52,29	49,76	51,55	11,88
Minimum [mg/100g]	9,9	4,0	3,3	4,3	3,9	4,8
Maximum [mg/100g]	133,5	24,3	34,9	38,8	56,1	7,4
Spannweite [mg/100g]	123,7	20,3	31,6	34,5	52,2	2,5

Tabelle 4 :Summenstatistiken für anmoorigen schwach lehmigen Sand <sup>45</sup>

Die Summenstatistiken für anmoorigen schwach lehmigen Sand zeigen ein ähnliches Bild wie die Summenstatistik für vereinigte Probe (Vgl. Tabelle 3).

	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
Arithmetischer Mittelwert [mg/100g]	45,9117	10,575	15,98	20,9	27,42	6,659
Standardabweichungen [mg/100g]	19,3495	4,1916	7,8075	9,0768	11,3993	0,6668
Variationskoeffizient [%]	42,15	39,64	48,86	43,43	41,57	10,01
Minimum [mg/100g]	14,5	4,4	3,7	3,9	4,7	5,3
Maximum [mg/100g]	113,1	22,1	41,6	50,3	64,4	7,9
Spannweite [mg/100g]	98,6	17,7	37,9	46,4	59,7	2,6

Tabelle 5: Summenstatistiken für sandigen Lehm <sup>46</sup>

Die Summenstatistiken für sandigen Lehm zeigen ebenfalls ein ähnliches Bild wie bei der „vereinigter Probe“. Auch hier können die Mittelwerte in der Reihenfolge

<sup>45</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

<sup>46</sup> Vgl. (Ebd.)

ELDyer>>ELAL>ELDL>ELCAL>ELDK aufgestellt werden. Die Variationskoeffizienten sind etwas niedriger als bei der „vereinigter Probe“.

Um einen besseren Überblick über die Eigenschaften der einzelnen Extraktionslösungen zu erhalten, wurden alle Ergebnisse in zwei Gruppen aufgeteilt: Konzentrationsbereich  $P_2O_5$ (ELDyer) < 50 mg/100g und Konzentrationsbereich  $P_2O_5$ (ELDyer) > 50 mg/100g. Als Kriterium wurde die Phosphorkonzentration, die durch ELDyer gemessen wurde, gewählt. Dadurch konnte das Verhalten der einzelnen Extraktionslösungen in niedrigeren und höheren Konzentrationsbereichen untersucht werden.

	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
Anzahl	64	64	64	64	64	64
Arithmetischer Mittelwert [mg/100g]	32,2500	7,9187	10,3047	13,5812	17,9516	6,3037
Standardabweichungen [mg/100g]	10,1828	2,7972	4,2191	5,6256	7,7590	0,7233
Variationskoeffizient [%]	31,57	35,32	40,94	41,42	43,22	11,47
Minimum [mg/100g]	9,9	4,0	3,3	3,9	3,9	4,8
Maximum [mg/100g]	48,9	18,8	21,9	33,0	36,0	7,8
Spannweite [mg/100g]	39,1	14,8	18,6	29,1	32,1	2,9

Tabelle 6: Summenstatistiken für den Konzentrationsbereich  $P_2O_5$ (Dyer) < 50 mg/100g<sup>47</sup>

Die Unterschiede zwischen ELDyer und ELDK sind gravierend. Mit ELDyer wird viermal so viel Phosphor extrahiert wie mit ELDL. Bei den Lactatmethoden sind die Unterschiede nicht so groß und die Phosphorwerte ähneln sich über alle Konzentrationsbereiche. (Vgl. Tabelle 3). Die niedrigsten Werte für ELDK, ELCAL, ELDL und ELAL sind fast identisch. Mit ELDyer wird allerdings doppelt so viel Phosphat extrahiert, was darauf hindeutet, dass durch dieses Extraktionsmittel noch weitere P-Verbindungen gelöst wurden.

<sup>47</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)



	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
Anzahl	36	36	36	36	36	36
Arithmetischer Mittelwert [mg/100g]	69,7771	14,8131	22,0639	26,6417	34,3222	6,0411
Standardabweichungen [mg/100g]	17,6374	4,4421	6,3673	8,0562	11,9429	0,7429
Variationskoeffizient [%]	25,3	30,0	28,9	30,2	34,8	12,3
Minimum [mg/100g]	52,0	7,3	8,4	8,9	9,3	5,0
Maximum [mg/100g]	133,5	24,3	41,6	50,3	64,4	7,5
Spannweite [mg/100g]	81,5	17,0	33,2	41,4	55,1	2,6

Tabelle 7: Summenstatistiken für den Konzentrationsbereich  $P_2O_5(\text{Dyer}) > 50$  mg/100g<sup>48</sup>

Ähnlich wie im Konzentrationsbereich  $P_2O_5(\text{Dyer}) < 50$  mg/100g sind die Unterschiede zwischen ELDyer und ELDK auch hier gravierend. (Faktor 4,7). Bei der Betrachtung des Minimum [mg/100g]s und Maximum [mg/100g]s für die beiden Extraktionsverfahren wird sichtbar, dass ELDyer fünf- bis siebenmal mehr Phosphor als ELDK extrahiert. Die Mittelwerte für ELCAL und ELDL unterscheiden sich nur sehr wenig. Mit ELDyer wird doppelt so viel Phosphor extrahiert als mit den Lactatmethoden (ELCAL, ELDL, ELDL).

Die Anzahl der Proben für den Konzentrationsbereich  $P_2O_5 < 50$  mg/100g liegt bei 64 zu 36 Proben mit extrahierbaren Konzentrationen an  $P_2O_5 > 50$  mg/100g. Damit wird die Aussage aus Tabelle 3 bestätigt, dass relativ viele Werte unterhalb des Mittelwertes liegen. Zum Vergleich - beim pH-Wert mit einer Schiefe von 0,87 sind die Werte deutlich symmetrischer verteilt. Diese Aussage lässt sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit weiter verifizieren.

Darüber hinaus wurden alle Ergebnisse in zwei weitere Gruppen aufgeteilt: Böden mit  $pH_{(H_2O)} < 6$  und Böden mit  $pH_{(H_2O)} > 6$ . Damit konnte geprüft werden, ob die betrachteten Eigenschaften der einzelnen Extraktionslösungen durch den pH-Wert des Bodens beeinflusst werden.

<sup>48</sup> Vgl.(Jahn, Dr. W., 2013a)

	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
Anzahl	46	46	46	46	46	46
Arithmetischer Mittelwert [mg/100g]	47,9356	11,5679	14,8783	16,9239	21,7413	5,5495
Standardabweichungen [mg/100g]	26,3753	5,4002	8,0725	8,9238	12,4662	0,3096
Variationskoeffizient [%]	55,02	46,68	54,26	52,73	57,34	5,58
Minimum [mg/100g]	9,9	4,1	3,3	3,9	3,9	4,8
Maximum [mg/100g]	133,5	24,3	34,9	37,9	56,1	6,0
Spannweite [mg/100g]	123,7	20,2	31,6	34,0	52,2	1,2

Tabelle 8: Summenstatistiken für  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} < 6$ <sup>49</sup>

	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
Anzahl	53	53	53	53	53	53
Arithmetischer Mittelwert [mg/100g]	43,9491	9,4655	14,3849	19,6396	25,8981	6,7862
Standardabweichungen [mg/100g]	18,2449	4,0200	7,2401	9,1871	11,9246	0,4771
Variationskoeffizient [%]	41,51	42,47	50,33	46,78	46,04	7,03
Minimum [mg/100g]	20,1	4,0	4,6	6,3	4,9	6,0
Maximum [mg/100g]	113,1	22,1	41,6	50,3	64,4	7,8
Spannweite [mg/100g]	93,1	18,0	37,0	44,0	59,5	1,8

Tabelle 9: Summenstatistiken für  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} > 6$ <sup>50</sup>

Die Mittelwerte der Phosphatkonzentrationen für ELDyer und ELDK unterscheiden sich für beide pH-Bereiche deutlich, was den vorherigen Summenstatistiken ähnelt und damit die Aussage bestätigt, dass zwischen ELDyer und ELDK die größten Unterschiede bestehen.

<sup>49</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2013a)

<sup>50</sup> Vgl. (Ebd.)

Für den  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ -Bereich  $< 6$  sind die Mittel-, Minimum- und Maximum Werte für ELCAL und ELDL fast identisch. Ob diese Werte als gleichwertig betrachtet werden können, muss varianzanalytisch beantwortet werden.

Bei der Verteilung der Phosphatergebnisse von Bodenproben mit  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} < 6$  und  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} > 6$  wird ein Verhältnis von 46 zu 53 erreicht. Diese Verteilung ist deutlich symmetrischer und bestätigt damit die Aussage zur Schiefe aus Tabelle 3.

### 4.3 Korrelationsanalysen /Korrelationsmatrix/ Korrelationskoeffizienten

Es wird vermutet, dass die hier untersuchten Extraktionslösungen nicht unabhängig voneinander sind, sondern miteinander korrelieren. Das kann z. B. durch Streudiagramme überprüft werden.<sup>51</sup>

Als Beispiel wurde ein Streudiagramm für zwei Extraktionslösungen erstellt, von denen sich die Mittelwerte am meisten unterschieden (ELDyer und ELDK; Abbildung 9). Darüber hinaus erfolgte diese Auswertung für ELDK, ELCAL, ELDL und ELAL (Abbildung 10).

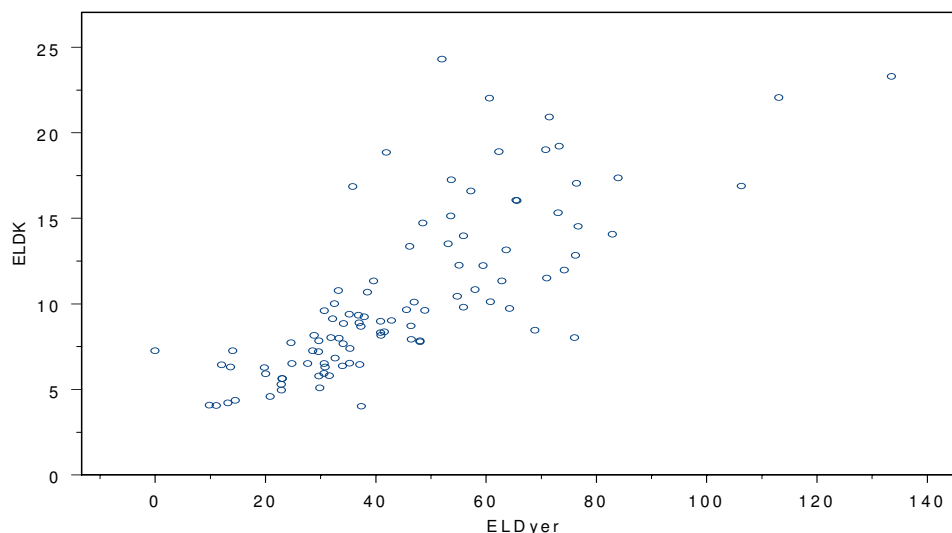


Abbildung 9: Streudiagramm für die Extraktionslösungen ELDyer und ELDK<sup>52</sup>

<sup>51</sup> Vgl (Jahn, Dr. W., 2012a)

<sup>52</sup> Vgl.(Ebd.)

Die Werte für die beiden Variablen liegen in einem elliptisch umrissenen Gebiet. Daraus kann geschlossen werden, dass die beiden Extraktionslösungen nicht unabhängig voneinander sind. Das bedeutet, dass die Vergrößerung der Konzentration von ELDyer auch zu einer Vergrößerung der Konzentration von ELDK führt. Das heißt, dass die beiden Extraktionslösungen ein ähnliches Verhalten zeigen und miteinander korrelieren.<sup>53</sup>

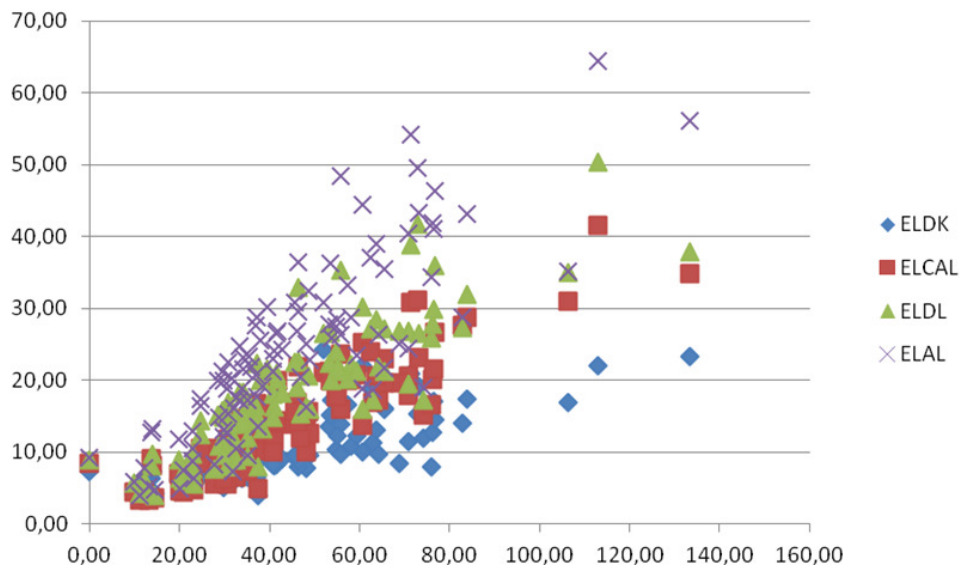


Abbildung 10: Streudiagramme für die fünf Extraktionslösungen und alle Proben<sup>54</sup>

Abbildung 10 bestätigt und erweitert die Aussage aus Abbildung 9 und zeigt, dass alle untersuchten Extraktionslösungen miteinander korreliert sind.<sup>55</sup>

Diese Korrelationen können in Form einer graphischen Korrelationsmatrix dargestellt werden. Abbildung 11 zeigt die Streudiagramme für alle Extraktionslösungen.

<sup>53</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

<sup>54</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>55</sup> Vgl. (Ebd.)

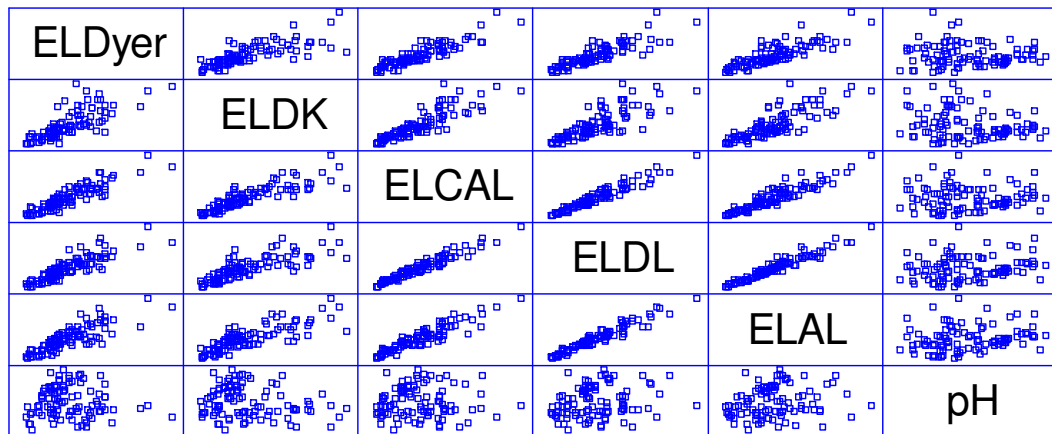


Abbildung 11: Korrelationsdiagramme für alle Extraktionslösungen und pH <sup>56</sup>

Aus diesen Streudiagrammen es ist deutlich zu sehen, dass die Ergebnisse der Phosphatbestimmungen aus den Lactatextraktionen (ELCAL, ELDL und ELAL) viel besser miteinander korrelieren als mit ELDyer oder ELDK. Darüber hinaus wird deutlich, dass bei höheren Konzentrationen die Diagramme nach hinten etwas „ausfasern“. Das kann bedeuten, dass mit zunehmender Phosphorkonzentration die Streuung zwischen den Extraktionslösungen größer wird. <sup>57</sup> Zwischen pH-Wert und Extraktionslösungen kann keine lineare Korrelation beobachtet werden.

Diese graphischen Darstellungen sind sehr nützlich, aber um eine genauere Aussage über den Grad der Abhängigkeit zwischen einem Paar von Extraktionslösungen zu erhalten, wurden die Abhängigkeiten mit Hilfe der Korrelationsanalyse quantifiziert. <sup>58</sup>

Es wurden die Korrelationskoeffizienten für die beiden einzelnen Bodenarten und die „vereinigte Probe“ für beide Konzentrations- und pH-Bereiche berechnet und in Form von Korrelationsmatrizes dargestellt. Darüber hinaus wurden zusätzlich die Korrelationskoeffizienten zwischen allen Extraktionslösungen und pH-Werten berechnet, um Unterschiede zwischen einzelnen Korrelationskoeffizienten sichtbar zu machen.

<sup>56</sup> Vgl. (Jahn, Dr.W., 2012c)

<sup>57</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>58</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
ELDyer		0,767	0,899	0,862	0,827	-0,046
ELDK	0,767		0,869	0,793	0,811	-0,208
ELCAL	0,899	0,869		0,962	0,924	0,001
ELDL	0,862	0,793	0,962		0,966	0,197
ELAL	0,827	0,811	0,924	0,966		0,189
pH	-0,046	-0,208	0,001	0,197	0,189	

Tabelle 10: Die Korrelationsmatrix für vereinigte Probe <sup>59</sup>

Die Korrelationskoeffizienten für die Extraktionslösungen liegen zwischen 0,7674 für ELDL und ELDyer und 0,9659 für ELCAL und ELDL. Das heißt, dass die Extraktionslösungen sehr hoch miteinander korreliert sind. Extraktionslösungen und pH-Wert korrelieren sehr schwach miteinander.

Um die Frage der Bodenartabhängigkeit der Korrelationskoeffizienten für anmoorigen schwach lehmigen Sand und sandigen Lehm zu beantworten, wurden getrennte Korrelationsmatrizes für beide Bodenarten berechnet und in Tabelle 11 bzw. Tabelle 12 dargestellt.

	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
ELDyer		0,692	0,882	0,894	0,831	0,103
ELDK	0,692		0,876	0,838	0,835	-0,112
ELCAL	0,882	0,876		0,971	0,914	-0,019
ELDL	0,894	0,838	0,971		0,953	0,116
ELAL	0,831	0,835	0,914	0,953		0,147
pH	0,103	-0,112	-0,019	0,116	0,147	

Tabelle 11: Korrelationsmatrix für anmoorigen schwach lehmigen Sand <sup>60</sup>

<sup>59</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>60</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
ELDyer		0,816	0,948	0,904	0,915	-0,209
ELDK	0,816		0,89	0,813	0,865	-0,422
ELCAL	0,948	0,890		0,966	0,948	-0,159
ELDL	0,904	0,813	0,966		0,977	0,036
ELAL	0,915	0,865	0,948	0,977		-0,037
pH	-0,209	-0,422	-0,159	0,036	-0,037	

Tabelle 12: Korrelationsmatrix für sandigen Lehm <sup>61</sup>

Die Korrelationskoeffizienten für die beiden einzelnen Bodenarten zeigen ein sehr ähnliches Bild wie bei den vereinigten Stichproben. Die Lactatmethoden sind hoch korreliert mit Korrelationskoeffizienten zwischen 0,948 und 0,977 (bei vereinigter Stichprobe liegen die Korrelationskoeffizienten zwischen 0,924 und 0,966). Es kann auch beobachtet werden, dass die Korrelationskoeffizienten für sandigen Lehm etwas höher sind als bei anmoorig schwach lehmigen Sand.

Darüber hinaus wurde untersucht, wie die Korrelationskoeffizienten in ausgewählten Konzentrations- und pH-Bereichen aussehen. Diese Berechnungen sind in den Tabellen 13 bis 16 zusammengestellt.

	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
ELDyer		0,599	0,766	0,781	0,794	0,404
ELDK	0,599		0,776	0,613	0,648	-0,001
ELCAL	0,766	0,776		0,937	0,902	0,341
ELDL	0,781	0,613	0,937		0,961	0,572
ELAL	0,794	0,648	0,902	0,961		0,546
pH	0,404	-0,001	0,341	0,572	0,546	

Tabelle 13: Korrelationsmatrix für die Konzentrationsbereich P2O5(Dyer) < 50 mg/100g <sup>62</sup>

<sup>61</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>62</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2013a)

	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
ELDyer		0,378	0,726	0,625	0,556	-0,122
ELDK	0,378		0,669	0,549	0,638	-0,302
ELCAL	0,726	0,669		0,909	0,824	0,014
ELDL	0,625	0,549	0,909		0,919	0,301
ELAL	0,556	0,638	0,824	0,919		0,238
pH	-0,122	-0,302	0,014	0,301	0,238	

Tabelle 14: Korrelationsmatrix für die Konzentrationsbereich P2O5(Dyer) > 50 mg/100g<sup>63</sup>

	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
ELDyer		0,769	0,919	0,918	0,853	0,15
ELDK	0,769		0,89	0,904	0,911	0,043
ELCAL	0,919	0,89		0,982	0,929	0,022
ELDL	0,918	0,904	0,982		0,957	0,112
ELAL	0,853	0,911	0,929	0,957		0,124
pH	0,15	0,043	0,022	0,112	0,124	

Tabelle 15: Korrelationsmatrix für pH<sub>(H2O)</sub><6<sup>64</sup>

	ELDyer	ELDK	ELCAL	ELDL	ELAL	pH
ELDyer		0,768	0,887	0,883	0,879	-0,034
ELDK	0,768		0,88	0,821	0,859	-0,107
ELCAL	0,887	0,88		0,979	0,956	0,086
ELDL	0,883	0,821	0,979		0,973	0,164
ELAL	0,879	0,859	0,956	0,973		0,115
pH	-0,034	-0,107	0,086	0,164	0,115	

Tabelle 16: Korrelationsmatrix für pH<sub>(H2O)</sub>>6<sup>65</sup>

<sup>63</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>64</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2013a)

<sup>65</sup> Vgl. (Ebd.)



#### 4.4 Determinanten (Det) der Korrelationsmatrizen (Det(R))

Um die Informationen einer Korrelationsmatrix einfacher und simultaner verarbeiten zu können, wurden die Determinanten der Korrelationsmatrix der beiden Teilstichproben und der vereinigten Stichprobe berechnet und in Tabelle 17 zusammengestellt. Dadurch werden alle Informationen auf wenige Zahlen verdichtet.

	Det(RExtraktionslösungen)
anmoorig schwach lehmigen Sand	0.0001813301
sandigen Lehm	0.00001998002
Vereinigte Stichprobe	0.0001695371

Tabelle 17: Die Determinanten (Det) der Korrelationsmatrizen (Det(R))<sup>66</sup>

Die Abhängigkeitsstrukturen für die Extraktionslösungen unterscheiden sich für die drei einzelnen Fälle nicht sehr stark. Die Determinanten sind sehr klein, was die Aussagen aus den Korrelationsmatrizen bestätigt, nämlich dass die Abhängigkeiten zwischen den Extraktionslösungen sehr eng sind. Die Abhängigkeitsstruktur des sandigen Lehms ist etwas straffer als die der vereinigten Stichprobe oder des anmoorig schwach lehmigen Sandes.<sup>67</sup>

#### 4.5 Multiple Korrelationskoeffizienten für jede einzelne Extraktionslösung in Abhängigkeit von den anderen Extraktionslösungen

Um beurteilen zu können, wie stark die Wirkung einer Extraktionslösung bei Parallelversuchen von den anderen Extraktionslösungen abhängt, wurden die multiplen Korrelationskoeffizienten für jede einzelne Extraktionslösung in Abhängigkeit von den anderen Extraktionslösungen berechnet und in Tabelle 18 zusammengestellt.<sup>68</sup>

---

<sup>66</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

<sup>67</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012a)

<sup>68</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012b)

Extraktionslösungen	Anmoorig schwach lehmiger Sand	Sandiger Lehn	Vereinigte Stichprobe
R2Dyer/restlichen	0.8253535	0.9194061	0.8013519
R2DK/restlichen	0.8177436	0.9179598	0.8260363
R2Cal/restlichen	0.9627722	0.9803848	0.9685870
R2DL/restlichen	0.9735059	0.9883369	0.9762410
R2AL/restlichen	0.9214281	0.9796657	0.9474275

Tabelle 18: Multiple Korrelationskoeffizienten für alle Extraktionslösungen<sup>69</sup>

Die berechneten multiplen Korrelationskoeffizienten bestätigen in ihrer Gesamtheit die Aussagen der Korrelationsmatrix, dass nämlich die einzelnen Variablen nicht unabhängig voneinander, sondern stark miteinander korreliert sind.<sup>70</sup>

Die multiplen Korrelationskoeffizienten können nach aufsteigender Höhe in folgender Reihenfolge angeordnet werden. ELDyer, ELDK, ELAL, ELCAL, ELDL. Es zeigt sich, dass die Extraktionslösung ELDL am stärksten mit den anderen Extraktionslösungen zusammenhängt und ELDyer am schwächsten. Die multiplen Korrelationskoeffizienten für die einzelnen Bodenarten und die vereinigte Stichprobe variieren etwas, aber die Tendenz bleibt fast unverändert.

Umso größer die multiplen Korrelationskoeffizienten sind, desto höher ist die Redundanz der Extraktionslösung.<sup>71</sup>

## 4.6 Varianzanalytische Prüfung

### 4.6.1 Varianzhomogenität

Durch die Korrelationsanalyse wurde bestätigt, dass die einzelnen Extraktionslösungen stark miteinander korrelieren. Ob die Extraktionslösungen als gleichwertig betrachtet werden können, muss varianzanalytisch überprüft werden. Damit soll die Frage beantwortet werden, ob die Unterschiede zwischen den Mittelwerten der Extraktionslösungen statistisch gesichert von Null verschieden sind.

<sup>72</sup>

<sup>69</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>70</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>71</sup> Vgl. (Jahn, Dr.W., 2013c)

<sup>72</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012b)

Als erstes muss dazu die Voraussetzung für die Durchführung der ANOVA: Varianzhomogenität geprüft werden. Dies wurde mit Hilfe des Levenes Tests durchgeführt:

Es wird die Nullhypothese

$H_0$ : alle Varianzen sind gleich

gegen

$H_1$ : die Varianzen sind nicht gleich

geprüft.

	Test	p-Wert
Levenes	35,8772	0,0

Tabelle 19: Varianzhomogenität Prüfung<sup>73</sup>

Da der p-Wert kleiner ist als die Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha = 0,05$ , existiert ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den Varianzen bei einem 95%-Konfidenzniveau.<sup>74</sup>

Trotz Verletzung dieser Voraussetzung wurden varianzanalytische Auswertungen durchgeführt. Die Begründungen hierzu sind in Kapitel 3.2.4 und 6.2 zu finden.

#### 4.6.2 Varianzanalyse für alle Stichproben

Die Hypothese lautet:

$H_0$ :  $\mu_{Dyer} = \mu_{DK} = \mu_{CAL} = \mu_{DL} = \mu_{AL}$

gegen die

$H_1$ :  $\mu_{Dyer} \neq \mu_{DK} \neq \mu_{CAL} \neq \mu_{DL} \neq \mu_{AL}$ ,

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl. Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Zwischen den Gruppen	65526,5	4	16381,6	113,88	0,0000
Innerhalb der Gruppen	71208,4	495	143,855		
Total (Korr.)	136735,	499			

Tabelle 20: Varianztabelle für vereinigte Probe<sup>75</sup>

<sup>73</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>74</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012b)

Der F-Test liefert den Wert  $F = 113.88$ . Die berechnete Irrtumswahrscheinlichkeit beträgt  $p \ll 0,05$ . Deshalb muss die Hypothese  $H_0$ : „alle Extraktionslösungen sind gleich“ verworfen werden oder anders gesagt heißt das, dass mindestens eine der Extraktionslösungen aus einer anderen Gesamtheit stammt.<sup>76</sup>

Da der F-Test zeigt, dass es signifikante Differenzen zwischen den Mittelwerten gibt, war es interessant herauszufinden, welche Mittelwerte den signifikanten Unterschied verursachen.

Dafür mussten die einzelnen Extraktionslösungen miteinander verglichen werden. Hierzu wurden spezielle Konfidenzintervalle – die so genannten least significant differences – berechnet und in der Tabelle 21 zusammengefasst.<sup>77</sup>

			Stand.-Fehler		
	Anzahl	Mittelwert	(zus.gef. s)	Untere Grenze	Obere Grenze
ELDyer	100	45,5172	1,1994	43,8509	47,1835
ELDK	100	10,4007	1,1994	8,7344	12,067
ELCAL	100	14,538	1,1994	12,8717	16,2043
ELDL	100	18,283	1,1994	16,6167	19,9493
ELAL	100	23,845	1,1994	22,1787	25,5113
Total	500	22,0457			

Tabelle 21: Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle für vereinigte Stichprobe<sup>78</sup>

Um den Vergleich zu vereinfachen, wurden in Abbildung 12 das Streudiagramm und in Abbildung 13 der Box Plot graphisch dargestellt.

Die Breite des least squares Konfidenzintervalls ist für alle Extraktionslösungen gleich. Daher lassen sich die einzelnen Mittelwerte simultan miteinander vergleichen.

<sup>75</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>76</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012b), (Ders. 2006)

<sup>77</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012b)

<sup>78</sup> Vgl. (Jahn, Dr.W., 2012c)

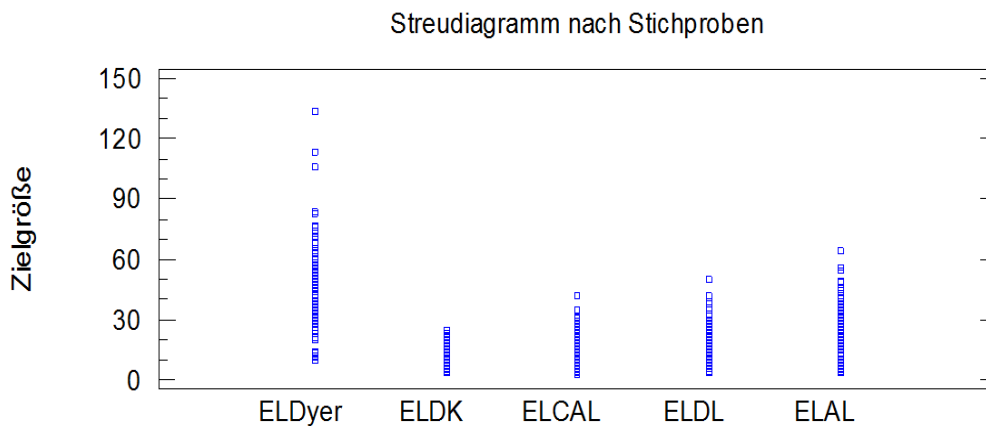


Abbildung 12: Streudiagramm für alle Extraktionslösungen <sup>79</sup>

Abbildung 12 zeigt, dass die Streuungen für die einzelnen Extraktionslösungen sehr verschieden sind. Für ELDyer ist die Streuung am größten. Die Streuung für ELDK ist am kleinsten.<sup>80</sup> Die Streudiagramme liefern aber keine wesentliche Information über die Gleichwertigkeit der Extraktionslösungen, aus diesem Grund wird in den weiteren Auswertungen darauf verzichtet.

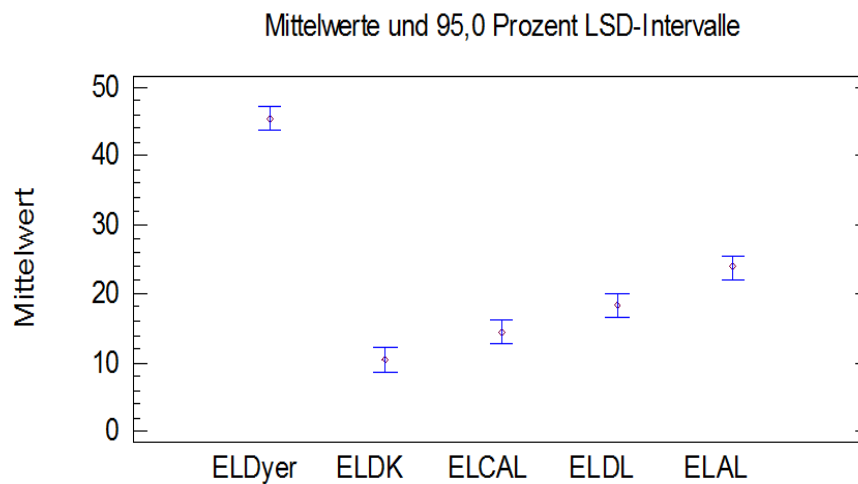


Abbildung 13: Box Plots für die Extraktionslösungen<sup>81</sup>

<sup>79</sup> Vgl. (Ders. , 2012b)

<sup>80</sup> Vgl. (Jahn Dr., W., L. Braun, 2006)

<sup>81</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2012b)

Die Mittelwerte sind als mittlere Punkte auf den Balken bezeichnet, die Äste sind die kleinsten signifikanten Differenzen (LSD). Wenn sich die Äste nicht berühren, sind die zugehörigen Mittelwerte signifikant verschieden.<sup>82</sup>

Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass sich alle Extraktionslösungen signifikant voneinander unterscheiden.

In dieser Weise wurden beide Konzentrations- und pH-Bereiche betrachtet.

### 4.6.3 Varianzanalyse für Konzentrationsbereich P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Dyer) < 50 mg/100g

Die Hypothese lautet:

H<sub>0</sub>: im Konzentrationsbereich P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Dyer) < 50 mg/100g

$$\mu_{\text{Dyer}} = \mu_{\text{DK}} = \mu_{\text{CAL}} = \mu_{\text{DL}} = \mu_{\text{AL}}$$

gegen die

$$H_1: \mu_{\text{Dyer}} \neq \mu_{\text{DK}} \neq \mu_{\text{CAL}} \neq \mu_{\text{DL}} \neq \mu_{\text{AL}},$$

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl. Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Zwischen den Gruppen	23722,2	4	5930,55	134,12	0,0000
Innerhalb der Gruppen	13928,6	315	44,2178		
Total (Korr.)	37650,8	319			

Tabelle 22: Varianztabelle für die Konzentrationsbereich P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Dyer) < 50 mg/100g<sup>83</sup>

Der F-Test liefert den Wert  $F = 134,12$ . Die berechnete Irrtumswahrscheinlichkeit beträgt  $p \ll 0,05$  und dadurch muss die Hypothese H<sub>0</sub>: „alle Extraktionslösungen in Konzentrationsbereich P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Dyer) < 50 mg/100g sind gleich“ verworfen werden. Anders gesagt, die Extraktionslösungen sind statistisch gesichert von Null verschieden.

In Tabelle 23 und mit Hilfe von Abbildung 14 wurde geprüft, welche Extraktionslösungen den signifikanten Unterschied verursachen.

<sup>82</sup> Vgl. (Jahn Dr., W., L. Braun, 2006)

<sup>83</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2013a)

**Tabelle der Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle**

	Anzahl	Mittelwert	Stand.-Fehler (zus.gef. s)	Untere Grenze	Obere Grenze
ELDyer	64	32,25	0,831206	31,0936	33,4064
ELDK	64	7,91875	0,831206	6,76233	9,07517
ELCAL	64	10,3047	0,831206	9,14827	11,4611
ELDL	64	13,5812	0,831206	12,4248	14,7377
ELAL	64	17,9516	0,831206	16,7951	19,108
Total	320	16,4012			

Tabelle 23: Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle für Konzentrationsbereich  $P_2O_5(\text{Dyer}) < 50 \text{ mg}/100\text{g}$ <sup>84</sup>

Aus Tabelle 24 kann abgelesen werden, dass keine von den Mittelwerten als gleich angesehen werden kann. Diese Aussage wird in Abbildung 14 bestätigt.

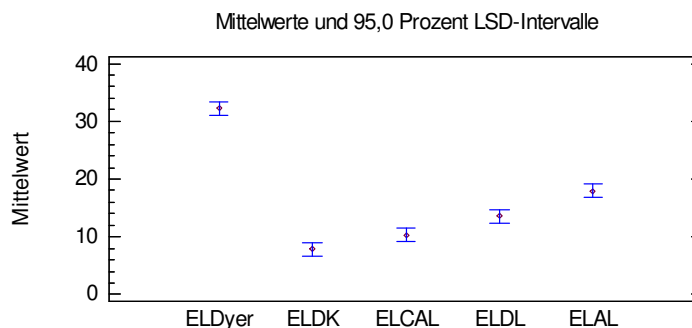


Abbildung 14: Box Plots für die Extraktionslösungen in Konzentrationsbereich  $P_2O_5(\text{Dyer}) < 50 \text{ mg}/100\text{g}$ <sup>85</sup>

#### 4.6.4 Varianzanalyse für Konzentrationsbereich $P_2O_5(\text{Dyer}) > 50 \text{ mg}/100\text{g}$

Die Hypothese lautet:

<sup>84</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>85</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2013a)

$H_0$ : im Konzentrationsbereich  $P_2O_5(\text{Dyer}) > 50 \text{ mg}/100\text{g}$

$$\mu_{\text{Dyer}} = \mu_{\text{DK}} = \mu_{\text{CAL}} = \mu_{\text{DL}} = \mu_{\text{AL}}$$

gegen die

$$H_1: \mu_{\text{Dyer}} \neq \mu_{\text{DK}} \neq \mu_{\text{CAL}} \neq \mu_{\text{DL}} \neq \mu_{\text{AL}},$$

Ergebnisse der ANOVA sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl. Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Zwischen den Gruppen	65052,4	4	16263,1	141,84	0,0000
Innerhalb der Gruppen	19950,1	174	114,656		
Total (Korr.)	85002,5	178			

Tabelle 24: Varianztabelle für die Konzentrationsbereich  $P_2O_5(\text{Dyer}) > 50 \text{ mg}/100\text{g}$ <sup>86</sup>

Der F-Test liefert den Wert  $F = 141,84$ . Die berechnete Irrtumswahrscheinlichkeit beträgt  $p \ll 0,05$  und dadurch muss die Hypothese  $H_0$ : „alle Extraktionslösungen in Konzentrationsbereich  $P_2O_5(\text{Dyer}) > 50 \text{ mg}/100\text{g}$  sind gleich“ verworfen werden. Die Unterschiede zwischen den Extraktionslösungen sind statistisch gesichert von Null verschieden.

Tabelle der Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle

	Anzahl	Mittelwert	Stand.-Fehler (zus.gef. s)	Untere Grenze	Obere Grenze
ELDyer	35	69,7771	1,80994	67,2512	72,3031
ELDK	36	14,8131	1,78462	12,3225	17,3038
ELCAL	36	22,0639	1,78462	19,5732	24,5545
ELDL	36	26,6417	1,78462	24,151	29,1323
ELAL	36	34,3222	1,78462	31,8316	36,8129
Total	179	33,3211			

Tabelle 25: Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle für Konzentrationsbereich  $P_2O_5(\text{Dyer}) > 50 \text{ mg}/100\text{g}$ <sup>87</sup>

<sup>86</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>87</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2013a)



Aus der LSD-Auswertung in der Tabelle 25 kann geschlussfolgert werden, dass sich die Äste für ELCAL und ELDL überlappen (untere Grenze für ELDL ist kleiner als die obere Grenze für ELCAL). Das heißt, dass die Mittelwerte für ELCAL und ELDL in Konzentrationsbereich  $P_2O_5(\text{Dyer}) > 50 \text{ mg}/100\text{g}$  als gleich anzusehen sind.

Die Analyse der LSD Darstellung kann aus Abbildung 15 entnommen werden.

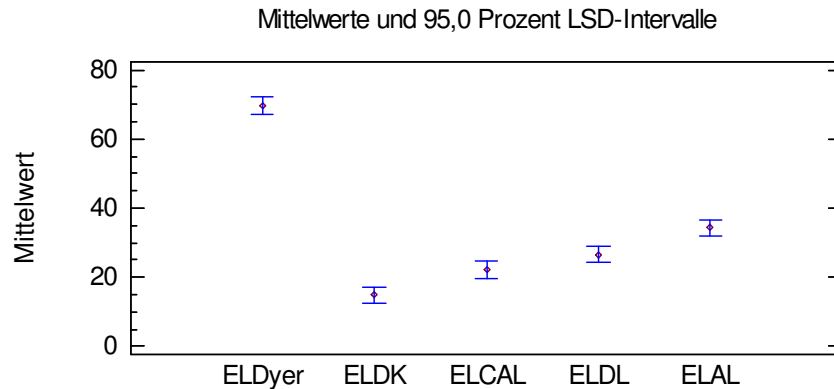


Abbildung 15: Box Plots für die Extraktionslösungen in Konzentrationsbereich  $P_2O_5(\text{Dyer}) > 50 \text{ mg}/100\text{g}$ <sup>88</sup>

#### 4.6.5 Varianzanalyse für $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} < 6$

Die Hypothese lautet:

$H_0$ : im  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} < 6$  Bereich

$$\mu_{\text{Dyer}} = \mu_{\text{DK}} = \mu_{\text{CAL}} = \mu_{\text{DL}} = \mu_{\text{AL}}$$

gegen die

$$H_1: \mu_{\text{Dyer}} \neq \mu_{\text{DK}} \neq \mu_{\text{CAL}} \neq \mu_{\text{DL}} \neq \mu_{\text{AL}},$$

Die Ergebnisse der varianzanalytischen Auswertung für Stichproben im  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} < 6$  Bereich wurden in Tabelle 26 zusammengestellt.

<sup>88</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2013a)

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Zwischen den Gruppen	41822,3	5	8364,47	46,17	0,0000
Innerhalb der Gruppen	48738,1	269	181,183		
Total (Korr.)	90560,5	274			

Tabelle 26: Varianztabelle für  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} < 6$  <sup>89</sup>

Der F-Test liefert den Wert  $F = 46,17$ . Die berechnete Irrtumswahrscheinlichkeit beträgt  $p \ll 0,05$  und dadurch muss die Hypothese  $H_0$ : „alle Extraktionslösungen in  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} < 6$  sind gleich“ verworfen werden. Die Unterschiede zwischen den Extraktionslösungen sind statistisch gesichert von Null verschieden.

Tabelle der Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle

			Stand.-Fehler		
	Anzahl	Mittelwert	(zus.gef. s)	Untere Grenze	Obere Grenze
ELDyer	45	47,9356	2,00656	45,1421	50,729
ELDK	46	11,568	1,98463	8,80504	14,3309
ELCAL	46	14,8783	1,98463	12,1153	17,6412
ELDL	46	16,9239	1,98463	14,161	19,6869
ELAL	46	21,7413	1,98463	18,9784	24,5042
CAL <sub>alt</sub>	46	13,5283	1,98463	10,7653	16,2912
Total	275	20,9983			

Tabelle 27: Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle für  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} < 6$  <sup>90</sup>

Aus Tabelle 27 ist zu entnehmen, dass sich die LSD-Intervalle für ELDK/ELCAL, /ELDL und ELDL/ELAL überlappen (die Grenzen wurden für eine

<sup>89</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>90</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2013a)

bessere Übersichtlichkeit farblich markiert). Das heißt, dass sich nur der Mittelwert der ELDyer von den restlichen unterscheidet. Alle andere Extraktionslösungen sind im  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} < 6$  Bereich als gleich anzusehen. Die graphische Darstellung als Box Plot ist aus Abbildung 16 zu entnehmen.

Zur Überprüfung der Plausibilität der erzielten Ergebnisse wurde zusätzliches Datenmaterial für ELCAL verwendet. Es handelt sich hierbei um dieselben Proben, die mit dem CAL-Extraktionsverfahren untersucht wurden ( $\text{CAL}_{\text{alt}}$ ). Diese Untersuchungen wurden zu einem anderen Zeitpunkt durchgeführt. Weil es sich hierbei um dasselbe Verfahren handelt, müssen Ergebnisse ELCAL und  $\text{CAL}_{\text{alt}}$  als gleich betrachtet werden. Die Grenzen für ELCAL liegen zwischen 12,1153 und 17,6412 und für  $\text{CAL}_{\text{alt}}$  zwischen 10,7653 und 16,2912. Die Grenzen überlappen sich, was heißt, dass beide Verfahren gleich sind. Dies kann als Bestätigung der Richtigkeit dieser Auswertung betrachtet werden.

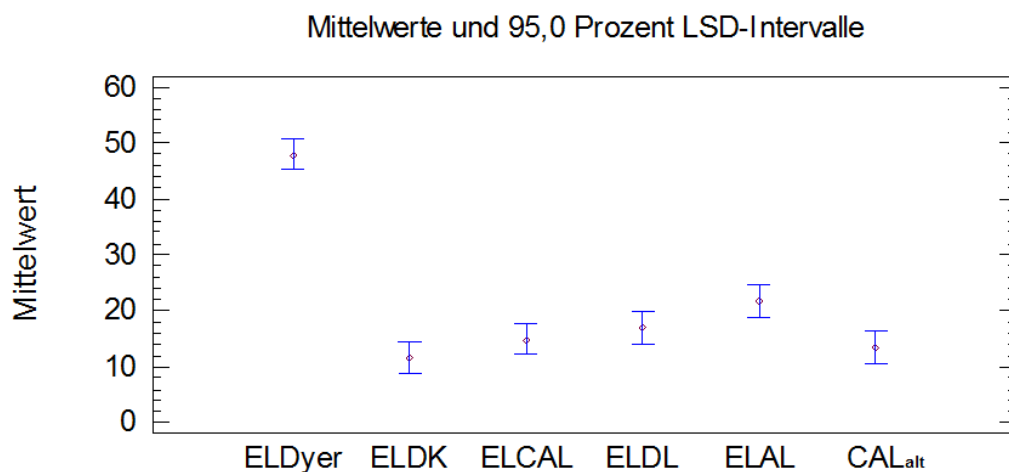


Abbildung 16: Box Plots für die Extraktionslösungen für  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} < 6$  <sup>91</sup>

#### 4.6.6 Varianzanalyse für $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} > 6$

Die Hypothese lautet:

$H_0$ : im  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} > 6$  Bereich

$$\mu_{\text{Dyer}} = \mu_{\text{DK}} = \mu_{\text{CAL}} = \mu_{\text{DL}} = \mu_{\text{AL}}$$

gegen die

<sup>91</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2013a)

$$H_1: \mu_{\text{Dyer}} \neq \mu_{\text{DK}} \neq \mu_{\text{CAL}} \neq \mu_{\text{DL}} \neq \mu_{\text{AL}}$$

Die Ergebnisse der varianzanalytischen Auswertung für Stichproben im  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} > 6$  Bereich wurden in Tabelle 28 zusammengestellt.

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Zwischen den Gruppen	41420,4	5	8284,08	73,14	0,0000
Innerhalb der Gruppen	35338,9	312	113,266		
Total (Korr.)	76759,4	317			

Tabelle 28 : Varianztabelle für  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} > 6$  <sup>92</sup>

Der F-Test liefert den Wert  $F = 73,14$ . Die berechnete Irrtumswahrscheinlichkeit beträgt  $p \ll 0,05$  und dadurch muss die Hypothese  $H_0$ : „alle Extraktionslösungen in  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} > 6$  sind gleich“ verworfen werden. Die Unterschiede zwischen den Extraktionslösungen sind statistisch gesichert von Null verschieden.

Welche Extraktionslösungen aus einer anderen Gesamtheit stammen, wurde in Tabelle 29 (Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervall berechnet) ermittelt.

**Tabelle der Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle**

			<i>Stand.-Fehler</i>		
	<i>Anzahl</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>(zus.gef. s)</i>	<i>Untere Grenze</i>	<i>Obere Grenze</i>
ELDyer	53	43,9491	1,46188	41,9151	45,983
ELDK	53	9,46548	1,46188	7,43156	11,4994
ELCAL	53	14,3849	1,46188	12,351	16,4188
ELDL	53	19,6396	1,46188	17,6057	21,6735
ELAL	53	25,8981	1,46188	23,8642	27,932
CAL <sub>alt</sub>	53	13,7604	1,46188	11,7265	15,7943
Total	318	21,1829			

Tabelle 29: Mittelwerte mit 95,0 Prozent LSD-Intervalle für  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} > 6$  <sup>93</sup>

<sup>92</sup> Vgl. (Ebd.)

Aus Tabelle 29 kann entnommen werden, dass keines der Mittelwertepaare als gleich angesehen werden kann. Analog zu Tabelle 27 wurde hier eine Überprüfung mit CAL Daten durchgeführt. Auch hier kann die Plausibilität der Auswertung bestätigt werden, weil beide CAL Extraktionslösungen (ELCAL und CAL<sub>alt</sub>) als gleichwertig angesehen werden können.

Graphische Darstellung als Box Plots  $pH_{(H_2O)} > 6$  für kann aus Abbildung 17 entnommen werden.

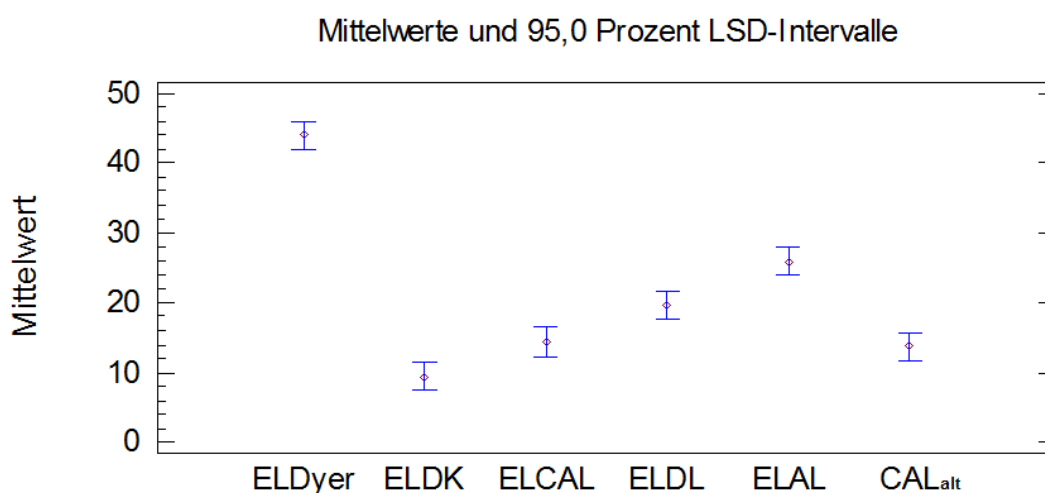


Abbildung 17: Box Plots für die Extraktionslösungen für  $pH_{(H_2O)} > 6$  <sup>94</sup>

## 4.7 Bildliche Vergleiche

Um die Daten zu visualisieren, wurden Flächendiagramme für ELDK/ELDL/ELDyer (Abbildung 18), ELDK/ELAL/ELCAL (Abbildung 19), und ELAL/ELDL/ELCAL (Abbildung 20) erstellt. Es wurden jeweils drei Variablen gezeichnet. Die sich daraus ergebenden Flächendiagramme vermitteln den Eindruck eines „sehr interessanten Gebirges“ mit einigen ausgeprägten Bergspitzen, vielen Tälern und einigen Hochebenen. Dieses Bild zeigt, dass die betrachteten Extraktionslösungen nicht gleichwertig sind.<sup>95</sup> Im Idealfall (wenn alle drei betrachteten Extraktionslösungen die gleiche Menge Phosphor extrahieren würden)

<sup>93</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2013a)

<sup>94</sup> Vgl. (Jahn, Dr. W., 2013a)

<sup>95</sup> Vgl. (Ebd.)

würde das Flächendiagramm eine gleichmäßige Ebene ergeben (siehe Abbildung 20: graue Ebene).

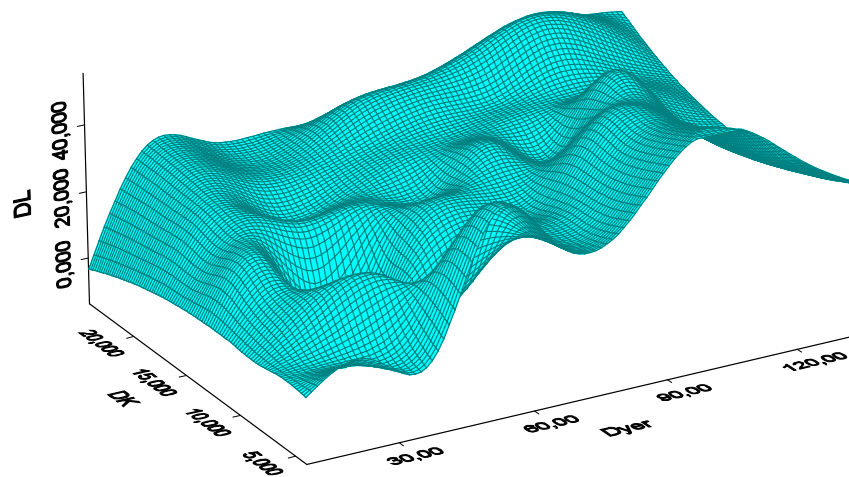


Abbildung 18: Flächendiagramm für ELDK/ELDL/ELDyer<sup>96</sup>

Bei diesen drei Extraktionsverfahren ist die Landschaft sehr „bergig“, was bedeutet, dass die extrahierbaren Phosphorgehalte bei diesen Verfahren sehr unterschiedlich sind.

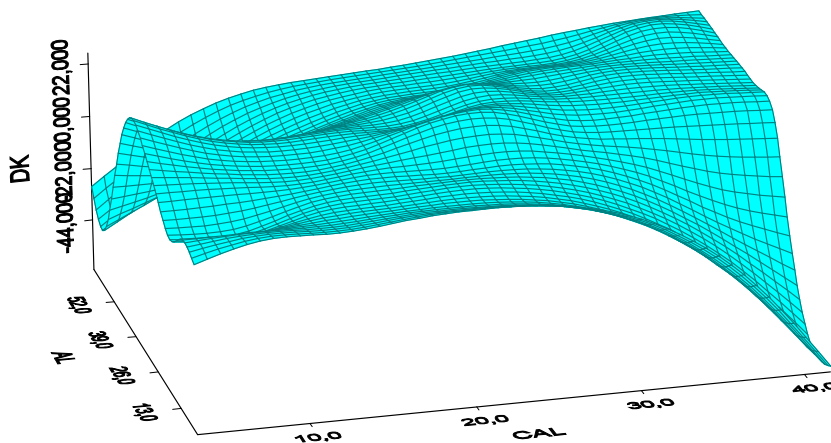


Abbildung 19: Flächendiagramm für ELDK/ELAL/ELCAL<sup>97</sup>

<sup>96</sup> (Jahn, Dr. W., 2013a)

Auch hier sind viele Unregelmäßigkeiten zu sehen, allerdings ist die Landschaft deutlich gleichmäßiger und flacher als bei ELDK/ELDL/ELDyer.

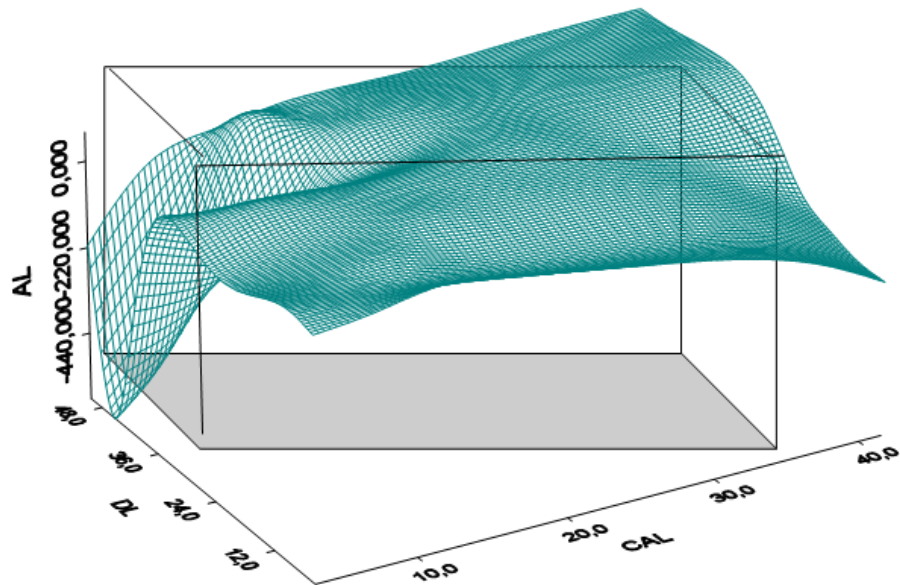


Abbildung 20: Flächendiagramm für ELAL/ELDL/ELCAL<sup>98</sup>

Die Fläche für ELAL/ELDL/ELCAL hat deutlich weniger „Berge“ und „Täler“ als andere Extraktionsmethodenkombinationen. Dies bestätigt die Aussage, dass die Lactatmethoden sehr ähnlich sind.

Diese bildlichen Darstellungen sind sehr aufschlussreich. Sie können allerdings die statistischen Auswertungen nicht ersetzen.

## 5. Richtigkeit der Messergebnisse

Um sicherzustellen, dass die Prüfergebnisse richtig sind, wurden bei jeder Extraktion und Analyse mehrere Referenzmaterialien (aus Ringversuchen oder laborinterne Referenzmaterialien) über das Gesamtverfahren mitgeführt und ausgewertet.

<sup>97</sup> (Ders. , 2012c)

<sup>98</sup> (Jahn, Dr. W., 2013a)

Bipea – Ringversuchsmaterial: ca. 34 teilnehmende Labore; Ringversuch organisiert durch BIPEA. Sollwert und Toleranzgrenzen wurden aus dem RV Auswertungsbericht übernommen.<sup>99</sup>

605 und 606 - Ringversuchsmaterial : 43 teilnehmende Labore; länderübergreifender Ringversuch (LÜRV-A) Boden 2011 nach Fachmodul Abfall; organisiert durch die Thüringische Landesanstalt für Landwirtschaft und das Landwirtschaftliche Technologiezentrum Augustenberg. Sollwert und Toleranzgrenzen wurden aus RV Auswertungsbericht übernommen.<sup>100</sup>

888888 – laborinterner Referenzmaterial (Institut Koldingen GmbH). Toleranzgrenzen aus Qualitätsregelkarten übernommen.

std b – laborinterner Referenzmaterial (Institut Koldingen GmbH). Toleranzgrenzen aus Qualitätsregelkarten übernommen; Sollwert mit Hilfe von Referenzmaterial rückgeführt

---

<sup>99</sup> Vgl. (BIPEA, 2011) (BIPEA , 2012)

<sup>100</sup> Vgl. (LÜRV-A, 2011)



Methode:	Materialname:	P2O5 mg/100g				Wiederfindungs- raten
		Sollwert:	Toleranz unten	Toleranz oben	Messwert	
ELDyer	Bipea10/11	43,5	39,3	47,7	44,7	102,8%
	Bipea 05/12	23,3	21,3	25,3	25,4	109,0%
	Bipea10/11	43,5	39,3	47,7	45,1	103,7%
	Bipea 05/12	23,3	21,3	25,3	24,5	105,2%
ELDK	888888	9,7	6,9	12,6	12,1	124,3%
	888888	9,7	6,9	12,6	12,4	127,6%
	888888	9,7	6,9	12,6	10,6	109,0%
	888888	9,7	6,9	12,6	11,3	116,3%
ELCAL	stdb	12,5	10,0	15,0	13,5	108,0%
	stdb	12,5	10,0	15,0	13,6	108,8%
	stdb	12,5	10,0	15,0	13,3	106,4%
	stdb	12,5	10,0	15,0	13,5	108,0%
	605	8,2	7,4	8,9	7,7	93,9%
	605	8,2	7,4	8,9	7,8	95,1%
	606	15,0	13,0	16,9	13,0	86,7%
ELDL	stdb	15,0	12,0	18,0	18,7	124,7%
	stdb	15,0	12,0	18,0	19,3	128,7%
	stdb	15,0	12,0	18,0	18,0	120,0%
	stdb	15,0	12,0	18,0	17,7	118,0%
	605	11,9	10,4	13,3	13,8	116,0%
	605	11,9	10,4	13,3	12,0	100,8%
	606	17,9	16,3	19,5	18,8	105,0%
	606	17,9	16,3	19,5	17,0	95,0%
ELAL	stdb	28,0	22,9	33,1	21,9	78,2%
	stdb	28,0	22,9	33,1	23,2	82,9%
	stdb	28,0	22,9	33,1	23,2	82,9%
	stdb	28,0	22,9	33,1	23,2	82,9%

Tabelle 30: Zusammenstellung der Kenndaten der verwendeten Referenzmaterialien

Alle Referenzmaterialien wurden mit einer Wiederfindungsrate zwischen 78,2 % und 128,7 % (durchschnittlich mit 105,2 %) gefunden. Nur sehr wenige Werte liegen knapp außerhalb der Toleranzgrenzen. Diese Ergebnisse sind zufriedenstellend und dadurch kann die Richtigkeit der Extraktionen und Messungen bestätigt werden.

Es wurden auch mehreren Blindwerte gemessen. Aufgrund der guten Wiederfindungsraten der Referenzmaterialien wurden die Blindwerte von den Prüfergebnissen nicht abgezogen.

## **6. Diskussion**

In der vorliegenden Arbeit wurden die Beziehungen zwischen fünf verschiedenen europäischen Phosphor-Extraktionsverfahren für landwirtschaftliche Nutzböden untersucht. Es sollte überprüft werden, ob diese Verfahren als gleichwertig betrachtet werden können und welche Korrelationen zwischen einzelnen Verfahren bestehen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden über 100 Proben mit jeweils fünf Extraktionsverfahren extrahiert und fotometrisch mit einem Continuous Flow System (CFA) vermessen. Die Auswertung der Korrelationen wurde mit Hilfe von Korrelationskoeffizienten, Determinanten der Korrelationsmatrix und multiplen Korrelationskoeffizienten durchgeführt.

Die Gleichwertigkeit wurde mit Hilfe der Analysis Of Variance (ANOVA) und der Post-Hoc Analysis LSD (least significant difference) überprüft.

Anhand der ermittelten statistischen Maßzahlen konnten die Unterschiede zwischen den einzelnen Extraktionsverfahren ausgewertet und diskutiert werden.

### **6.1 Interpretation**

#### **6.1.1 Unterschiede zwischen Extraktionsverfahren anhand von statistischen Maßzahlen**

Anhand der Mittelwerte der Phosphatgehalte der Extraktionslösungen aus dieser Studie kann folgende Reihenfolge der Extraktionsmethoden nach abnehmendem Phosphorgehalt aufgestellt werden:

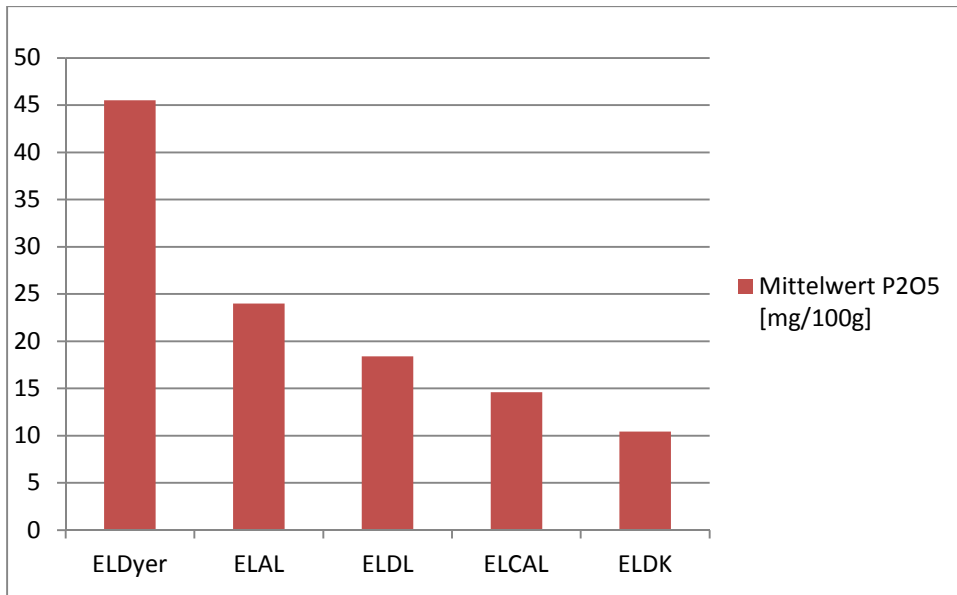


Abbildung 21: Mittelwerte P2O5 [mg/100g] einzelne Extraktionsverfahren

Die Extraktionslösungen können nach ihrem pH-Wert in folgender Reihenfolge gruppiert werden:

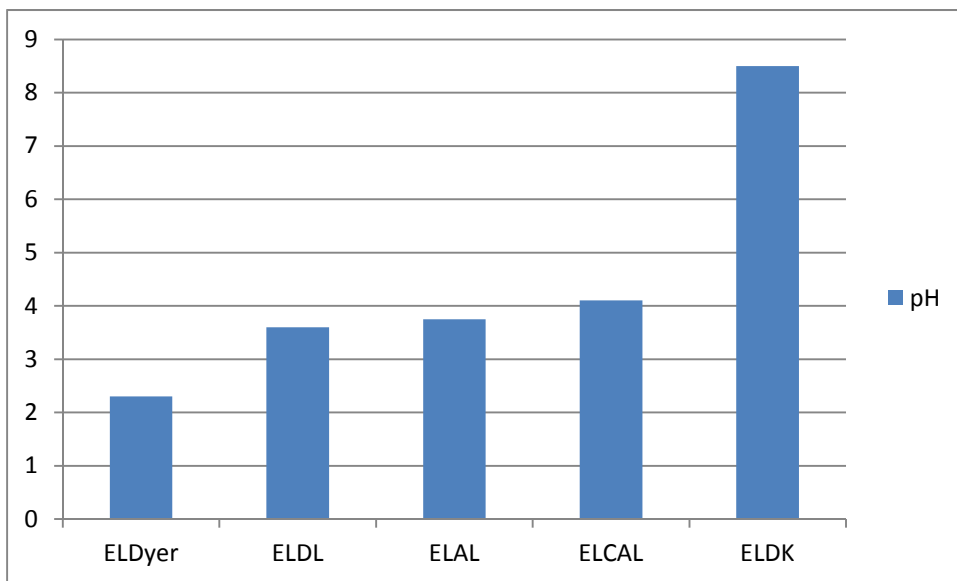


Abbildung 22: pH-Werte einzelne Extraktionsverfahren

Die Extraktionslösungen können nach ihren Schüttelzeiten (in Minuten) in folgender Reihenfolge gruppiert werden:

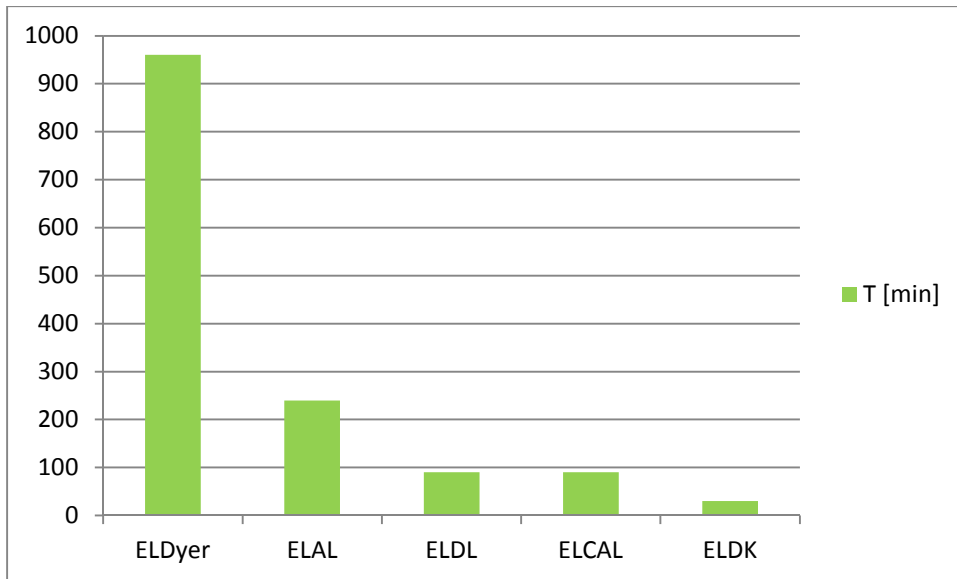


Abbildung 23: Schüttelzeiten einzelne Extraktionsverfahren

In Abbildung 24 wurden folgende Kennzahlen der betrachteten Extraktionslösungen zusammengestellt: Mittelwerte für Phosphatgehalt, pH (hier für eine bessere Übersicht als pOH dargestellt) und Schüttelzeiten (in Stunden).

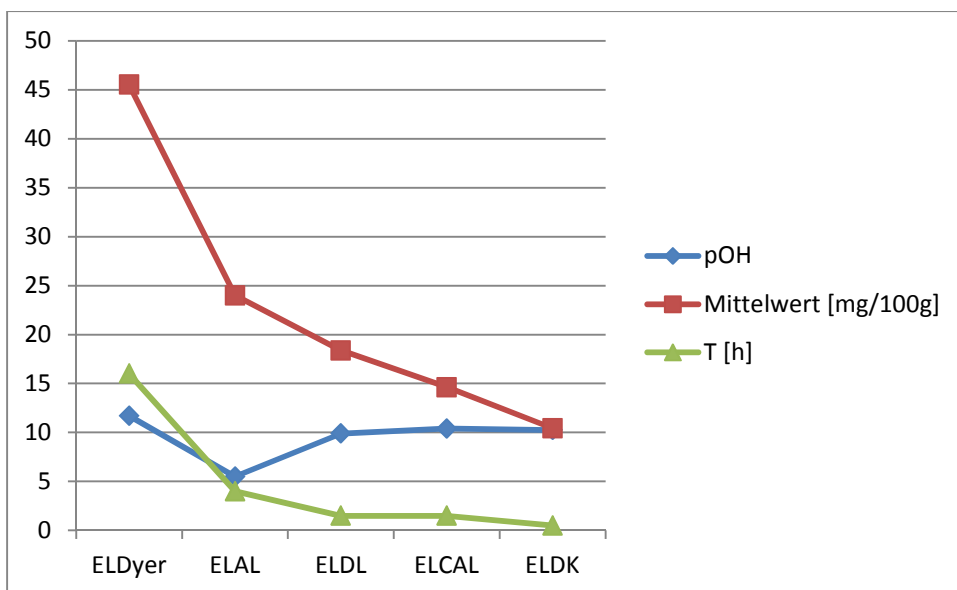


Abbildung 24: Zusammenstellung Mittelwerte, pOH- Werte und Schüttelzeiten einzelne Extraktionsverfahren

Bei genauer Betrachtung der obigen Reihenfolge in Abbildung 24 fällt auf, dass die Reihenfolge der Mittelwerte der extrahierbaren Phosphatgehalte mit denen der Schüttezeiten übereinstimmt. Es kann daher vermutet werden, dass die Extraktionzeit direkten Einfluss auf die Höhe der Mittelwerte der Phosphatgehalte für

die einzelnen Verfahren hat. Allerdings liefern die Extraktionsverfahren ELCAL und ELDL unterschiedliche Phosphorwerte, obwohl die Schüttelzeiten gleich sind. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der pH-Wert von ELDL mit 3,6 etwas saurer ist als der von ELCAL. Damit wird deutlich, dass nicht nur die Schüttelzeit, sondern auch der pH Wert einen entscheidenden Einfluss auf den extrahierbaren Phosphorgehalt hat.

Wenn man die Reihenfolge der pH-Werte der Extraktionslösungen mit der Reihenfolge der Mittelwerte der Phosphatgehalte in den Extrakten vergleicht, fällt auf, dass der ELAL Mittelwert höher ist als der ELDL Mittelwert, obwohl der pH-Wert von ELDL niedriger ist. Das erklärt sich daraus, dass bei ELAL die Schüttelzeit etwa zweieinhalb Mal länger ist als bei ELDL. Daraus lässt sich schließen, dass die extrahierbare Phosphormenge bei den einzelnen Methoden vom pH-Wert der Extraktionslösungen und von den Schüttelzeiten stark beeinflusst wird. Würde mehr Phosphor extrahiert werden, wenn die Extraktionszeiten für die einzelnen Extraktionsverfahren erhöht würden? Da die extrahierbare Phosphormenge auch von anderen Faktoren abhängt, müsste diese Frage experimentell untersucht werden.

Bei der Verwendung von ELDK wurde die niedrigste Phosphormenge extrahiert. ELDK ist die einzige der hier untersuchten Extraktionslösungen mit alkalischem pH-Wert. Diese Methode (oft als „Olsen-P“ bekannt)<sup>101</sup> wurde speziell für kalkhaltige Böden (> 2% CaCO<sub>3</sub>) entwickelt. (Sims T., 2000). Die Ionen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und OH<sup>-</sup> senken bei pH 8,5 die Ca-Konzentration durch Bildung von CaCO<sub>3</sub>. Gleichzeitig erfolgt die Bindung von Al<sup>3+</sup> und Fe<sup>3+</sup> in Oxyhydroxide. Durch diese beiden Effekte wird die Löslichkeit von Phosphor erhöht. Die vergrößerte Oberfläche von negativen Ladungen und die verminderte Anzahl von Sorptionsplätzen auf Fe- und Al-Oberflächen bei hohen pH-Werten fördert die Desorption des verfügbaren Phosphors in der Lösung. Diese Methode liefert grundsätzlich niedrigere Phosphorwerte, im Vergleich zu den „sauren“ Extraktionsverfahren.<sup>102</sup>

In anderen Quellen wird ELDL als nicht sehr gut geeignet für die Extraktion von Böden mit großem Anteil von wasserunlöslichen Phosphaten beschrieben.<sup>103</sup>

---

<sup>101</sup> Vgl. (Schoenau J-J., O'Halloran I-P., 2008)

<sup>102</sup> Vgl. (Sims T., 2000, S. 20-21)

<sup>103</sup> Vgl. (Schoenau J-J., O'Halloran I-P., 2008)

Die Schüttelzeit bei ELDK ist mit nur 30 Minuten sehr kurz. In einigen Quellen wurde beschrieben, dass die effektivste Schüttelzeit für diese Methode eigentlich 16 Stunden beträgt.<sup>104</sup> Bei einer so kurzen Extraktionszeit es ist sehr wahrscheinlich, dass das dynamische Gleichgewicht zwischen  $P_{\text{gelös}}$  und  $P_{\text{fest}}$  noch nicht eingestellt ist. Dieses Gleichgewicht kann durch Faktoren wie Temperatur, Schüttelgeschwindigkeit und Schütteldauer leicht beeinflusst werden. Diese Vermutung lässt sich durch interne Versuche bei der Institut Koldingen GmbH, wo Phosphatgehalte mittels ELDK Extraktion nach unterschiedlichen Schüttel- bzw. Extraktionszeiten untersucht wurden, bestätigen.<sup>105</sup>

Obwohl die hier untersuchten Extraktionsverfahren auf unterschiedlichen Mechanismen basieren, zeigt das Beispiel ELDK, dass die pH Werte der Extraktionslösungen und die Schüttelzeiten bedeutende Faktoren hinsichtlich der extrahierbaren Phosphatmenge aus Bodenproben sind. Das kann auch eine Antwort sein, warum bei ELDyer so hohe Phosphorwerte gemessen werden. Auf der einen Seite handelt es sich hierbei um eine extrem lange Extraktionszeit von 16 Stunden. Auf der anderen Seite werden bei so stark saurer Lösung auch einige Calciumphosphate gelöst, die bei weniger sauren Bedingungen unlösbar bleiben würden.<sup>106</sup>

Die etwas höheren Phosphatgehalte aus ELDL Extrakten, im Vergleich zu ELCAL Extrakten, können auf ähnlichen Ursachen beruhen. Bei ELDL werden nicht nur Calciumphosphate, sondern auch ein Teil vorhandener Apatite gelöst. Bei ELCAL hingegen werden nur leicht lösliche Calciumphosphate erfasst. (o.V., 2012).

### **6.1.2 Beziehungen zwischen den untersuchten Extraktionsverfahren**

Anhand von Korrelationsmatrizen für die einzelnen betrachteten Bodenarten und deren vereinigte Gesamtheit ("vereinigte Probe"), sowohl für beide Konzentrations- als auch pH-Bereiche konnten die Wechselwirkungen (Korrelationen) zwischen den einzelnen Extraktionsverfahren ermittelt werden. Die Ergebnisse weisen auf eine sehr enge Beziehung zwischen den Lactatmethoden hin.

---

<sup>104</sup> Vgl. (Schoenau J-J., O'Halloran I-P., 2008)

<sup>105</sup> Vgl. (Rupprecht, Dr. M, 2009)

<sup>106</sup> Vgl. (Sims T., 2000, S. 24)

In allen untersuchten Einflussbereichen konnten Korrelationskoeffizienten  $> 0,9$  nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis kann durch die ähnliche Zusammensetzung der Extraktionslösungen, den vergleichbaren pH-Wert und die Vergleichbarkeit der Extraktionsbedingungen der Lactatmethoden erklärt werden. Besonders hoch sind ELCAL und ELDL korreliert. Hier sind die Extraktionsbedingungen nahezu identisch. Das ELAL Verfahren weicht aufgrund der sehr langen Schüttelzeit davon etwas ab.

Die in der vorliegenden Arbeit berechneten Determinanten liefern die Bestätigung, dass die Extraktionsverfahren bei den einzelnen Bodenarten und den vereinigten Stichproben stark korrelieren. Die Abhängigkeitsstruktur des sandigen Lehms ist etwas straffer als die der vereinigten Stichprobe oder des anmoorigen schwach lehmigen Sandes.

Die multiplen Korrelationskoeffizienten zeigen, dass die Extraktionslösung ELDL am stärksten mit den anderen Extraktionslösungen zusammenhängt. Das kann so verstanden werden, dass ELDL die höchste Redundanz zu allen anderen Extraktionslösungen hat und somit universal eingesetzt werden könnte. Ob ELDL damit als „beste“ Extraktionslösung bezeichnet werden kann, kann hier nicht entschieden werden, da keinerlei Kriterien für die Definition als „bestes“ Extraktionsmittel festgelegt wurden. Es kann lediglich behauptet werden, dass ELDL mit einem durchschnittlichen multiplen Korrelationskoeffizienten von 0,98 als sehr universale Extraktionslösung eingesetzt werden kann. ELCAL weicht mit einem durchschnittlichen multiplen Korrelationskoeffizienten von 0,97 nicht weit davon ab.

### **6.1.3 Gleichwertigkeit der untersuchten Extraktionsverfahren**

Die Nullhypothese - alle Extraktionsverfahren sind gleichwertig - musste verworfen werden. Es konnte aber die Gleichwertigkeit für ELCAL und ELDL im Konzentrationsbereich  $P_2O_5(\text{Dyer}) > 50 \text{ mg}/100\text{g}$  und die Gleichwertigkeit für ELDK, ELCAL, ELDL und für ELDL und ELAL im  $\text{pH} < 6$  Bereich nachgewiesen werden.

Warum gerade im Konzentrationsbereich  $P_2O_5(\text{Dyer}) > 50 \text{ mg}/100\text{g}$  ELCAL und ELDL gleichwertig sind, konnte nicht abschließend aufgeklärt werden. Es wird aber vermutet, dass in den untersuchten Proben viele leicht lösliche Phosphate vorlagen und damit die „pH Kraft“ von ELDL nicht von Vorteil war. Um dieses

Ergebnis abzusichern, sollten weitere Untersuchungen mit sehr unterschiedlichen Bodenarten durchgeführt werden.

Die Gleichwertigkeit für ELDK, ELDL und ELCAL und für ELDL und ELAL für saure Böden kann etwas einfacher erklärt werden. Die pH-Werte der Extrakte aus sauren Böden liegen wahrscheinlich niedrig genug, um neben Phosphaten auch bestimmte andere Formen von P-Verbindungen zu lösen. Allerdings ist die Tatsache, dass ELDK bei sauren Böden als gleichwertigen zu ELDL und ELCAL anzusehen ist, etwas umstritten. Es sollten auch hierzu weitere Untersuchungen mit einer größeren Anzahl von Stichproben durchgeführt werden.

## 6.2 Methodendiskussion

Bei dieser Studie wurden alle pH Werte der untersuchten Böden aus einer  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dem.}}$ -Suspension gemessen. Die pH-Bereiche für die statistischen Auswertungen wurden dann entsprechend aufgeteilt. Bei Bodenuntersuchungen erfolgt die pH Messung üblicherweise aus einer  $\text{CaCl}_2$ -Suspension. Deshalb wurde bei den untersuchten Proben zusätzlich der pH Wert aus  $\text{CaCl}_2$  bestimmt. Die Ergebnisse beider pH Bestimmungen wurden in Anhang 1 gegenübergestellt. Die in der vorliegenden Arbeit vorgenommene Aufteilung in die pH-Bereiche  $\text{pH} < 6$  und  $\text{pH} > 6$  würden demzufolge bei  $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$  ca.  $\text{pH} < 5,6$  und  $\text{pH} > 5,6$  entsprechen.

Darüber hinaus könnte auch überlegt werden, ob es sinnvoll wäre, einen Blindwertabzug bei ELDL vorzunehmen. Welchen Einfluss würde dies auf die gesamte statistische Auswertung ausüben? Könnten dann die Extraktionslösungen als gleichwertig betrachtet werden? Bei einem Teil der Messungen aus ELDL-Extrakten wurde ein maximaler Blindwert von 1,7 mg/100g gemessen. Bei ELCAL lag der Blindwert bei maximal 0,5 mg/100g.



Methode:	Materialname:	P2O5 mg/100g				
		Sollwert:	Toleranz unten	Toleranz oben	Messwert nach Blindwertabzug	Wiederfindungsrate mit Blindwertabzug
ELDL	stdb	15	12	18	17	113,3%
	stdb	15	12	18	17,6	117,3%
	605	11,9	10,4	13,3	12,1	101,7%
	606	17,9	16,3	19,5	17,1	95,5%

Tabelle 31 : Richtigkeit nach Blindwertabzug

Obwohl sich nach einem solchen Blindwertabzug die Wiederfindungsraten etwas verbessert hatten, wurde die Entscheidung getroffen, keinen Blindwertabzug vorzunehmen. Diese Entscheidung basiert auf der Tatsache, dass bei den anderen Verfahren ebenfalls ein Blindwert von 0,5 mg/100g gemessen wurde und dass die Wiederfindungsraten der verwendeten Referenzmaterialien unter diesen Bedingungen als akzeptabel eingestuft werden konnten. Aufgrund der Tatsache, dass die genannten maximalen Blindwerte nur bei einem Teil der Messungen gefunden wurden, wird vermutet, dass diese Tatsache keinen Einfluss auf die varianzanalytische Auswertung des gesamten Datenmaterials hatte. Eine detaillierte Überprüfung wurde hier aber nicht durchgeführt.

Die vorliegende Studie wurde auf zwei Bodenarten begrenzt: sandiger Lehm (sL) und anmooriger schwach lehmiger Sand (IS). Damit ergibt sich die Frage, ob diese beide Bodenarten repräsentativ für die bearbeitete Fragestellung waren und ob nicht spezifische Bodeneigenschaften dieser beiden Bodenarten die Ergebnisse verfälscht haben. Die beiden Bodenarten wurden nach zwei Kriterien ausgewählt: Häufigkeitsverteilung in Deutschland und Verfügbarkeit des Probenmaterials. Die Häufigkeitsverteilung von sL und IS kann aus Abbildung 25 wie auch aus Bodenartenkarte in Anhang 2 entnommen werden.<sup>107</sup>

<sup>107</sup> Vgl. (Düwel O., Siebner S.C., Utermann J., Krone F., 2007)

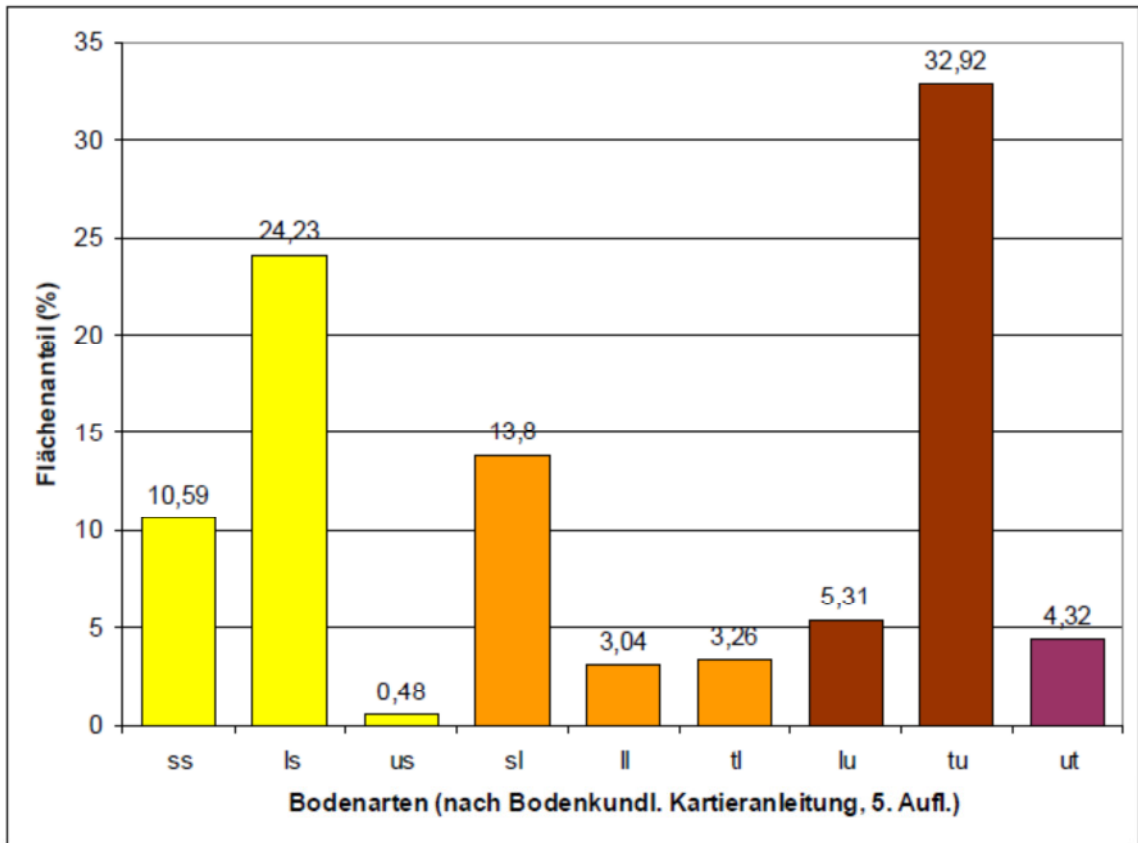


Abbildung 25: Flächenanteile typischer Bodenarten – Gruppen in Oberböden Deutschlands<sup>108</sup>

Beide ausgewählten Bodenarten sind mit 24,23 % für lehmigen Sand und 13,8 % für sandigen Lehm die zweit- und dritthäufigsten Bodenarten in Deutschland. Damit kann die Auswahl der untersuchten Bodenarten bzw. des analysierten Bodenmaterials als repräsentativ bewertet werden. Allerdings kann die Aussagekraft dieser Studie verbessert werden, wenn weitere Bodenarten zur Untersuchung herangezogen würden.

Wie schon in Kapitel 2.3.1. erwähnt, wird unter anderem auf der Basis der Ergebnisse der Phosphorextraktionen der Düngbedarf der untersuchten Böden ermittelt. Die Düngbedarfsermittlung erfolgt unter Zuhilfenahme von Gehaltsklassen-Einstufungstabellen für die einzelnen Nährstoffe. In den für diese Arbeit durchgeführten statistischen Auswertungen wurde die Gleichwertigkeit zwischen den verschiedenen Extraktionsverfahren untersucht. Damit stellt sich die Frage, ob eine solche statistische Auswertung ausreichend ist, oder ob es in

<sup>108</sup> (Düwel O., Siebner S.C., Utermann J., Krone F., 2007, S. 34)

Ergänzung dazu notwendig sein könnte, eine Studie über den Einfluss der verschiedenen Extraktionsverfahren auf die Phosphorklasseneinstufung durchzuführen.

Um diesen Zusammenhang vom Ansatz her zu prüfen, wurde beispielhaft die Einstufung der ermittelten Phosphorwerte in die Gehaltklassen für Schleswig-Holstein für  $\text{pH} < 6$  für ELDK, ELCAL und ELDL durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Anhang 3 zusammengestellt. ELCAL wurde als Referenz festgelegt. Die Bewertung der ELDK und ELDL Phosphorgehalte führte in rund 76 bis 78% der Fälle zu einer gleichen Gehaltsklasseneinstufung wie bei der ELCAL-Extraktion. ELDK-Gehalte wurden zu 24% in eine niedrigere Gehaltklasse eingestuft und ELDL-Gehalte zu 22% in eine höhere Gehaltklasse. Da die Gehaltsklasseneinstufung nur ein Schritt bei der Erstellung von Düngeempfehlungen ist, kann hier nicht beurteilt werden, welchen Einfluss diese Erkenntnisse auf die endgültige Düngeempfehlung haben könnten. Diese ersten Ergebnisse deuten aber darauf hin, dass zusätzlich zu einer erweiterten Gleichwertigkeitsüberprüfung die detaillierte Untersuchung des Einflusses auf die Düngeempfehlung erfolgen sollte. Das hätte jedoch den Rahmen dieser Arbeit gesprengt.

Die Auswahl der Extraktionsverfahren kann, wie beschrieben, als richtig bewertet werden. ELDYer und ELDK unterscheiden sich zwar in vielerlei Hinsicht von den Lactatmethoden, das hat diese Studie aber interessanter gemacht und erlaubt, die Ähnlichkeiten der Lactatmethoden sichtbar zu machen. Leider konnte die P-Wasser Methode nicht untersucht werden. In viele Literaturquellen wird dieses Verfahren als „Referenzverfahren“ bezeichnet.<sup>109</sup> Es wäre sehr interessant zu wissen, welche Beziehungen zwischen dem P-Wasser Verfahren und den anderen Extraktionsverfahren bestehen.

In dieser Arbeit wurde die Varianzanalyse trotz Varianzen Heteroskedastizität durchgeführt. Durch die Robustheit der ANOVA, den gleichen Stichprobenumfang für alle Extraktionsverfahren, die Stichprobengröße und die Durchführung von Post-Hoc-Tests mit „gepoolten“ Standardabweichungen kann diese Vorgehensweise als sicher

---

<sup>109</sup> Vgl. (Schachtschabel et al., 1989)

eingestuft werden. Die Plausibilitäten der erzielten Ergebnisse bestätigen diese Aussage.

### 6.3 Vergleich mit anderen Studien

Die Ergebnisse aus anderen Studien weisen auf sehr enge Beziehungen zwischen den P-Werten der Lactatmethoden (ELCAL, ELDL und ELAL) hin, welches sich in Korrelationskoeffizienten  $> 0,90$  äußert.<sup>110</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Korrelationskoeffizienten für ELCAL, ELDL und ELAL mit  $> 0,9$  bestimmt, was genau diesen Literaturangaben<sup>111</sup> entspricht. Die Korrelationskoeffizienten zwischen den Lactatmethoden und  $\text{NaHCO}_3$  (hier ELDK) wurden bei Schachtschabel et al. zwischen 0,7-0,8 bestimmt, was genau den ermittelten Werten in den Tabellen 10 bis 16 entspricht.

In der Studie von Schachtschabel et al. wurden Relativwerte (mit ELCAL=100) für die einzelnen Methoden gebildet. In gleiche Weise wurden Relativwerte in der vorliegenden Studie berechnet (für ELDK wurden die Relativwerte in abgegrenzten pH Bereichen berechnet) und in Tabelle 33 zusammengestellt.

	P(CAL)	P(AL)	P(DL)	P(DK) pH=5	P(DK) pH=7
Literatur <sup>112</sup>	100	165	120	90	54
Diese Studie	100	165	126	78	66

Tabelle 33: Relativwerte für die einzelnen Methoden

Die Ergebnisse anderer Studien<sup>113</sup> und die in dieser Arbeit ermittelten Faktoren stimmen sehr gut überein. Die etwas abweichenden Faktoren für ELDK können durch die unterschiedlichen pH-Werte der Böden hervorgerufen worden sein. In den für diese Arbeit durchgeführten Versuchen lagen die pH Werte (in  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dem.}}$  Suspension) für den untersuchten pH-Bereich  $< 6$  zwischen 4,83 - 5,99 (Mittelwert: 5,54, Vgl. Tabelle 8 ) und für den untersuchten pH-Bereich  $> 6$  zwischen 6,00 und 7,75 (Mittelwert: 6,78, Vgl. Tabelle 9). In der Studie von Schachtschabel et al. wurden pH-Werte (in  $\text{CaCl}_2$  Suspension) von 5 bzw. 7 definiert.

<sup>110</sup> Vgl. (Schachtschabel et al., 1989, S. 254)

<sup>111</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>112</sup> Vgl. (Ebd.)

<sup>113</sup> Vgl. (Ebd.)

Des Weiteren wurden in der Studie von Neyroud die verschiedenen P-Extraktionsverfahren nach der Höhe der extrahierten P-Gehalte wie folgt geordnet (nur für diese Studie interessante Methoden wurde hier benannt): ELAL > ELDL, ELCAL > ELDK (als P-Olsen benannt). Obwohl diese Ergebnisse nicht unmittelbar mit der vorliegenden Arbeit verglichen werden können (die Studien wurden unter Vergleichbarkeitsbedingungen - viele verschiedene Labore - durchgeführt), stimmt die Reihenfolge der Phosphor- Extrahierbarkeit der untersuchten Extraktionsverfahren mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überein. Interessant ist dabei auch, dass ELCAL und ELDL bei Neyroud als gleichextrahierbare Verfahren bezeichnet werden. Bei genauerer Betrachtung ELCAL und ELDL Mittelwerten könnte aber teilweise der Faktor 124, berechnet werden.

Die vorliegende Arbeit stellt die Gleichwertigkeit der Lactatmethoden (ELAL, ELCAL und ELDL) im pH-Bereich < 6 fest. Analog dazu demonstriert eine Arbeit von (Übelhör, 2013) gleichwertige Ergebnisse für ELCAL und ELDL. Für pH < 6 bezeichnete Übelhör et.al. die Ergebnisse aus den beiden P-Extraktionsverfahren als identisch. Obwohl in der oben genannten Studie andere statistische Methoden angewendet wurden, stimmen die ermittelten Schlussfolgerungen gut überein.

In den für diese Arbeit durchgeführten Versuchen konnte die Gleichwertigkeit für ELDL und ELCAL bei Böden mit pH < 6 und bei hohen Phosphorgehalten > 50 mg/100g bei zwei Bodenarten (sandiger Lehm und anmoriger schwach lehmiger Sand) nachgewiesen werden. Für pH > 6 und beide betrachteten Bodenarten („vereinigte Bodenprobe“) konnte eine pH-Wert- und konzentrationsunabhängige Gleichwertigkeit nicht nachgewiesen werden.

Das bedeutet, dass ELCAL und ELDL sehr ähnlich aber nicht identisch sind. Als Bestätigung für diese Feststellung kann die Tatsache gelten, dass in vielen Bundesländern ELCAL neben ELDL als amtliches Extraktionsverfahren erlaubt ist. Dies wird dadurch begründet, dass beide Methoden zu vergleichbaren aber nicht exakt gleichen Ergebnissen führen.<sup>114</sup> Das wurde in dieser Studie durch Korrelations- und Gleichwertigkeitsuntersuchungen bestätigt.

In Österreich werden ELDL und ELCAL in Abhängigkeit vom pH-Wert des Bodens eingesetzt. Für Böden mit pH > 6 wird ELCAL angewendet, bei pH < 6 wird

---

<sup>114</sup> Vgl. (Von Wulffen, Dr.U., Roschke, Dr. M., Kape H.-E., 2007)

ELDL eingesetzt. Diese Aufteilung erfolgt mit dem Ziel, dass in sauren Böden auch apatitische Phosphate gelöst werden und dieser Effekt in die Düngeberatung auf der Basis der extrahierten Phosphorgehalte einfließen soll. Durch mehrjährige Versuche zeigte sich, dass im pH-Bereich zwischen 5 und 7 durch ELDL im Schnitt 25% höhere Phosphorwerte als durch die ELCAL-Extraktion gefunden wurden.<sup>115</sup>

Auch in Schleswig – Holstein wird ELDL für  $\text{pH} < 7$  verwendet. ELCAL wird für  $\text{pH} > 7$  angewendet. In pH Bereich 6,2 – 7 dürfen beide Methoden verwendet werden. Für diesen Fall wird aber darauf hingewiesen, dass ELCAL Gehalte um den Faktor 1,2 kleiner als ELDL Werte ausfallen können und man deshalb mit diesem Faktor korrigieren muss. (Landwirtschaftskammer Schleswig-Holstein).

Dessen ungeachtet ließen sich in der vorliegenden Arbeit keine statistisch gesicherte Unterschiede für ELCAL und ELDL für  $\text{pH} < 6$  Bereich nachweisen.

## **7. Zusammenfassung**

Das Ziel der Arbeit bestand darin, eine Gleichwertigkeits- und Korrelationsstudie für fünf unterschiedliche Phosphorextraktionsverfahren durchzuführen. Dadurch sollte die Möglichkeit der Reduzierung der Vielzahl von Extraktionsverfahren geprüft werden, was die Laborabläufe in den Bodenlaboren vereinfachen und die Probleme beim Vergleich der Prüfergebnisse aus unterschiedlichen Extraktionsverfahren und den daraus abgeleiteten Düngeempfehlungen deutlich reduzieren würde.

Die vorliegende Arbeit konnte die Gleichwertigkeit für einige Extraktionsverfahren in niedrigen pH-Bereichen bzw. hohen Konzentrationsbereichen nachweisen. Die Korrelationsstudie liefert sehr gute Korrelationskoeffizienten für die untersuchten Lactatmethoden. Dadurch wurde das festgelegte Ziel der Arbeit erreicht.

Auf der Suche nach einem universellen Extraktionsverfahren für die Ermittlung der pflanzenverfügbaren Nährstoffgehalte sollten weitere Untersuchungen mit anderen Bodenarten, weiteren hier nicht betrachteten Extraktionsverfahren und neben Phosphor auch anderen Hauptnährstoffen durchgeführt werden. Neben dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Einfluss des pH-Wertes auf das Extraktionsverhalten sind weitere hier nicht untersuchte Einflussgrößen denkbar (z.B.

---

<sup>115</sup> Vgl. (Baumgarten, Dr. A., 2000)

der Gehalt des Bodens an organischer Substanz). Darüber hinaus wäre es sinnvoll, zukünftige Gleichwertigkeitsstudien nicht nur auf der Basis statistischer Auswertungen durchzuführen, sondern auch den Einfluss der verschiedenen Extraktionsverfahren auf die Nährstoffgehaltsklassifizierung und damit auf die Düngeempfehlung einzubeziehen.

## 8. Literaturverzeichnis

- AFNOR** (05. 12 1999). NF X 31-160. *Détermination du phosphore soluble dans une solution à 20 g.l-1 d'acide citrique monohydraté. Méthode Dyer ( Bodenbeschaffenheit — Bestimmung des in einer 20 g.l-1-Monohydrogenzitroneensäurelösung löslichen Phosphors — Dyer Methode.* Paris: AFNOR.
- Alder H-L., Roessler E-B.** (1968). *"Introductcion to probability and statistics"*. San Francisco: W.H. Freeman and Company.
- BAM** (06 2010). BAM-deel 1-11\_PAL\_V3.1. *Bodem-Bepaling van fosfaat in grond extraheerbaar met een ammoniumlaactat-azijnzuurbuffer (P-AL).*
- Baumgarten, Dr. A.** (2000). *Extraktion von pflanzenverfügbarem Phosphat:CAL- und DL-Methode im Vergleich.* Gmunden: Bundesamt und Forschungszentrum für Landwirtschaft,.
- Bergmann, W.** (1990). *Die Ermittlung der Nährstoff- und Düngerbedürftigkeit von Böden und Pflanzen aus historischer Sicht.* Jena: Institut für Pflanzenernährung und Ökotoxikologie.
- BIPEA** (2012). *Interlaboratory Comparisons Report.* Gennevilliers: Bipea.
- BIPEA** (2011). *Interlaboratory Comparisons Report.* Gennevilliers: Bipea.
- Düwel O., Siebner S.C. , Utermann J., Krone F.** (2007). *Bodenarten der Böden Deutschlands - Bericht über länderübergreifende Auswertungen von Punktinformationen im FISBo BGR. B 4.25.* Hannover: BGR.
- Holste P.** (01. 07 2013). QMP\_BIK\_C\_2102\_04. *Ansetzen von Schüttellösungen und Durchführung der Extraktionen.* Sarstedt: internes Dokument Institut Koldingen GmbH.
- Jahn Dr., W., L. Braun.** (2006). *"Praxisleitfaden Qualität - Prozessoptimierung mit multivariabler Statistik in 150 Beispielen"*. Wien: Hanser.
- Jahn, Dr. W.** (2012a). Schriftliche Mitteilung. Leipzig.
- Jahn, Dr. W.** (2012b). Schriftliche Mitteilung. Leipzig.
- Jahn, Dr. W.** (2013a). Schriftliche Mitteilung. Leipzig.
- Jahn, Dr. W.** (2013b). Schriftliche Mitteilung per Email. Leipzig.
- Jahn, Dr. W.** (2013d). Mündliche Mitteilung. Leipzig.
- Jahn, Dr.W.** (2012c). Schriftliche Mitteilung. Leipzig.
- Jahn, Dr.W.** (2013c). Notizen aus Besprechung. Leipzig.



- Kleinman P. et al.** (30. September 2001). Interlaboratory comparison of soil phosphorus extracted by various soil test methods in: *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 32, S. 2325-2345.
- Landbrugsministeriet Plantedirektoratet.** (03 1994). „Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser III 14“. Lyngby (DK).
- Landwirtschaftskammre Schleswig-Holstein.** (2012). *Richtwerte für die Düngung 2012*. Rendsburg: Landwirtschaftskammer Schleswig-Holstein.
- Lorenz, M.** (11. 04 2011). QMP\_BIK\_C\_2106\_02. *Ansetzen von Schüttellösungen und Durchführung der Extraktionen*. Sarstedt: internes Dokument Institut Koldingen GmbH.
- LÜRV-A.** (2011). *Auswertung des länderübergreifenden Ringversuchs*. Augustenburg: Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenburg.
- Neyroud J-A., Lischer P.** (14. August 2003). "Do different methods used to estimate soil phosphorus availability across Europe give comparable results?". *Journal of Plant Nutrition and Soil Science Volume 166, Issue 4*, S. 422–431,.
- o.V.** (02. 04 2012). *Düngebedarfsermittlung für Grundnährstoffe. Teil der Vortragsreihe Pflanzenernährung und Düngung*.
- Rupprecht, Dr. M.** (18. 06 2009). *Ergebnistabelle\_Methoden\_08\_2007\_2*. Sarstedt: internes Dokument Institut Koldingen GmbH.
- Schachtschabel et al.** (1989). *Lehrbuch der Bodenkunde*. Stuttgart: Enke.
- Schoenau J-J., O'Halloran I-P.** (2008). *Sodium Bicarbonate-Extractable Phosphorus in: Cartner M.R, Gregorich E.G. (Hrg.): Soil Sampling and Methods of Analysis S. 115-120*. Brokens Sound Parkway: Canadian Society of Soil Sciences.
- Sims T.** (2000). *Soil Test Phosphorus: Olsen P in: Pierzynski (ed) (Hrg.): Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals and Waters S. 20-21*. North Carolina State University.
- Skalar Analytical B.V.** (11. 01 2009). *Analysis: Ortho Phosphate Catnr. 503RX*. Breda.
- Übelhör, Dr.** (2013). *Auswertung Ringversuchs-Datenbank: Vergleich der CAL- mit der DL-Methode*. Augustenburg FG II: Landwirtschaftliches Technologiezentrum.
- VDLUFA.** (1997). *Phosphordüngung nach Bodenuntersuchung und Pflanzenbedarf*. Darmstadt: VDLUFA.

- VDLUFA** (1999). *Kalium-Düngung nach Bodenuntersuchung und Pflanzenbedarf. Richtwerte für die Gehaltsklasse C.* Darmstadt: VDLUFA.
- VDLUFA I**, A6.2.1.1 , G.Kießling, Gg. Hoffmann. (2002). *Bestimmung von Phosphor und Kalium im Calcium-Acetat-Lactat-Auszug.* Darmstadt: VDLUFA.
- VDLUFA I**, A6.2.1.2. (1991). *Bestimmung von Phosphor und Kalium im Doppellactat (DL) - Auszug.* VDLUFA.
- Von Wulffen, Dr.U., Roschke, Dr. M., Kape H.-E.** (2007). *Gemeinsame Hinweise der Länder Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern und Sachsen-Anhalt zur Umsetzung der novellierten Düngeverordnung.* Bernburg, Güterfelde, Rostock: LLFG, LVLF, LFBMV.

## 9. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt, andere als die angegebenen Quellen nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Langenhagen, 08.09.2013

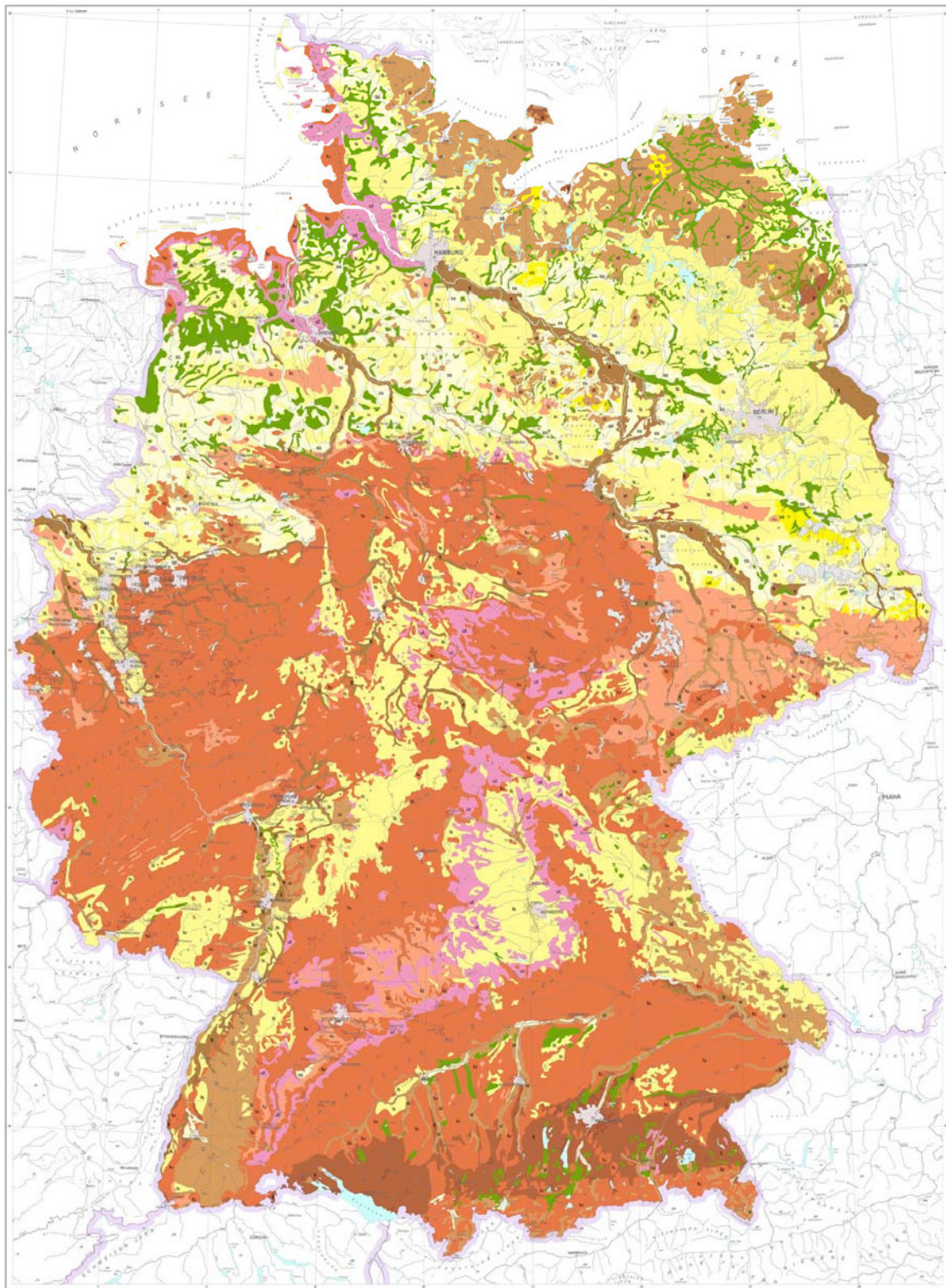
---

Maria Kreimeyer  
(Unterschrift)

Anhang 1: Vergleich: pH<sub>H2O</sub> : pH<sub>CaCl2</sub>

Interne Nummer	pH H <sub>2</sub> O	pH CaCl <sub>2</sub>	Interne Nummer	pH H <sub>2</sub> O	pH CaCl <sub>2</sub>	Interne Nummer	pH H <sub>2</sub> O	pH CaCl <sub>2</sub>	Interne Nummer	pH H <sub>2</sub> O	pH CaCl <sub>2</sub>	Interne Nummer	pH H <sub>2</sub> O	pH CaCl <sub>2</sub>
32	4,83	4,12	48	5,56	4,93	43	5,89	5,04	34	6,4	5,95	51	6,92	6,34
24	4,96	4,41	35	5,61	5,09	16	5,93	5,53	29	6,42	6,07	1	6,94	6,34
36	4,97	4,43	10	5,62	5,07	22	5,97	5,58	38	6,42	5,9	6	6,95	6,32
21	5,03	4,46	50	5,64	5,19	46	5,98	5,63	31	6,43	6,05	25	6,96	6,36
4	5,09	4,25	13	5,66	5,12	13	5,98	5,51	19	6,45	6,03	2	6,97	6,42
22	5,09	4,62	36	5,66	4,86	25	5,98	5,7	11	6,49	5,77	20	7	6,5
45	5,11	4,45	9	5,68	5,15	44	5,99	5,66	18	6,51	5,85	10	7,05	6,45
37	5,16	4,73	15	5,69	5,2	43	6	5,69	16	6,55	6,18	9	7,17	6,59
46	5,21	4,78	40	5,7	5,46	47	6,01	5,68	42	6,58	6,09	48	7,17	6,54
8	5,33	4,93	3	5,71	5,37	14	6,04	5,55	18	6,69	6,32	39	7,18	6,68
51	5,33	4,83	37	5,72	4,96	11	6,07	5,28	49	6,7	6,13	5	7,28	6,66
5	5,34	4,76	30	5,74	5,37	33	6,1	5,74	29	6,72	5,98	12	7,3	6,92
44	5,38	5	33	5,75	5,29	24	6,13	5,71	15	6,73	6,1	17	7,35	6,86
3	5,4	4,95	49	5,77	5,41	8	6,21	5,92	31	6,73	6,31	17	7,37	6,96
34	5,4	4,89	42	5,78	5,51	23	6,21	5,96	14	6,8	6,36	4	7,5	6,71
12	5,48	4,99	1	5,79	4,99	2	6,24	5,27	23	6,8	6,46	21	7,5	6,87
20	5,48	5,24	26	5,79	5,42	35	6,32	5,92	27	6,87	6,28	39	7,51	6,8
50	5,5	5,15	38	5,84	5,32	27	6,36	5,97	26	6,88	6,2	32	7,52	6,85
6	5,51	5,07	45	5,84	5,25	7	6,37	5,98	47	6,91	6,35	40	7,53	6,89
7	5,51	4,96	28	5,87	5,37	41	6,37	5,78	28	6,92	6,35	41	7,64	7
												19	7,75	6,95
												30	7,86	7,23

**Anhang 2: Bodenarten in Oberböden Deutschlands (Mit freundlicher Genehmigung der BGR Hannover)**



**Bodenarten - Gruppen in Oberböden Deutschlands**

 Reinsande (ss)	 Schluffe (us)	 Normallehne (fl)	 Lehmschluffe (lu)	 Schlufftone (ut)
 Lehmsande (ls)	 Sandlehne (sl)	 Tonlehne (tl)	 Tonschluffe (lu)	 Moore

### Anhang 3: Vergleich: Phosphor - Gehaltsklasseneinstufung

	Einstufung ELDyer	Einstufung ELDK	Einstufung ELCAL	Einstufung ELDL
Interne Nummer				
16	A	A	A	A
47	B	A	A	A
35	B	A	A	A
20	B	A	A	A
7	B	A	A	A
3	B	A	A	A
40	C	A	A	A
45	C	A	A	A
25	C	A	A	A
31	C	A	A	A
14	C	A	A	A
10	C	A	A	A
18	C	A	A	A
15	C	A	A	A
4	C	A	A	A
27	C	A	A	A
33	C	A	A	A
32	C	A	A	A
8	C	A	A	B
26	C	A	A	B
9	D	A	A	B
5	D	A	B	B
22	D	A	B	B
6	D	A	B	B
37	D	A	B	B
13	D	A	B	B
51	D	A	B	B
49	D	A	B	B
44	D	B	B	B
1	D	B	B	B
38	D	B	B	B
30	E	B	B	B
39	E	B	B	B
23	E	B	B	B
36	E	B	B	B
50	E	B	B	C
2	E	B	B	C
48	E	B	B	C
41	E	B	B	C
17	E	B	B	C
46	E	B	B	C
43	E	B	C	C
21	E	B	C	C
19	E	B	C	C
28	E	B	C	C
11	E	B	C	C
29	E	C	C	C
24	E	C	C	C
42	E	C	C	D
12	E	C	C	D

Unterschiede DLCAL