

LONZADATA: ein computergestütztes Düngungsberatungssystem unter Nutzung eines ICP-AES-Analysengerätes

Max Baumgartner*

Abstract. LONZA is the largest manufacturer of fertilizers in Switzerland. Since the early 1980s, the company has been developing technical solutions for a better fertilization practice. Instruments for fertilization control include test kits for farmers as well as laboratory capacities to analyse soil, plants (crops) and farm manure. ICP-AES spectrochemistry and a large software package helps to make precise recommendations. This advisory system is called LONZADATA. The ICP-AES spectrochemistry enables to analyse a large number of relevant elements in soil, plant, and farm manure samples. Plant nutrients as well as heavy metals like Cu, Cd, Pb, and Cr are analyzed. The LONZADATA system helps the farmer to optimize the use of farm manure, minimize the use of fertilizers, find plant nutrition deficiencies, improve soil fertility, detect the presence of heavy metals and to estimate the turnover of nutrients and of heavy metals. Furthermore, the report deals with the needed investigations to establish such an advisory system.

1. Einleitung

Die LONZA stellt unter anderem Düngemittel für die schweizerische Landwirtschaft her. Sie versteht sich in diesem Zusammenhang als Partner der Landwirte und fühlt sich auch verantwortlich in Fragen der Ökologie und des Umweltschutzes. Deshalb arbeitet LONZA seit Beginn der achtziger Jahre an technischen Hilfsmitteln für einen kontrollierten Düngemiteleinsatz. So ist das sogenannte LONZADATA-System, ein computergestütztes Beratungssystem, entstanden, wobei folgende Maximen Leitbild waren:

- 1) möglichst einfache Probenahme und Handhabung für die Landwirte
- 2) möglichst kostengünstige Untersuchungsmethoden
- 3) Gewährleistung der notwendigen wissenschaftlichen Genauigkeit
- 4) möglichst vollständige Erfassung aller relevanten Nährstoffe und schädlichen Schwermetalle
- 5) EDV-Unterstützung soweit wie möglich
- 6) Teilbereiche lassen sich im Baukastensystem kombinieren

Das LONZADATA-System basiert auf drei tragenden Säulen. Die erste Säule bildet ein leistungsfähiges ICP-AES-Analysengerät, die zweite, eine umfassende agronomi-

sche Datenbank und die dritte Säule besteht in einem benutzerfreundlichen Softwarepaket zur Interpretation der Analyseergebnisse. Der vorliegende Artikel vermittelt vorerst eine Übersicht über das LONZADATA-System. Anschliessend wird auf einige Aspekte der Bodenanalytik vertiefter eingegangen.

2. Das LONZADATA-Beratungssystem

2.1. Die Instrumente des Systems

Das LONZADATA-System besteht aus vier Instrumenten, nämlich der Hofdüngereanalyse, der Bodenanalyse, der Pflanzenanalyse und dem Nitratschnelltest.

Jedes dieser Instrumente erlaubt den Nährstofffluss auf dem landwirtschaftlichen Betrieb an einer bestimmten Stelle des Nährstoffkreislaufes qualitativ oder quantitativ zu messen (Fig. 1). Aufgrund von Normen und Standards kann die Nährstoffversorgung beurteilt und eventuelle Nährstoffergänzungen können quantitativ ermittelt werden. Normen und Standards sind mittels eigener, ausgedehnter Feldversuche und aufgrund von Literaturangaben [1-5] erarbeitet worden.

Die Ergebnisse von Boden- und Pflanzenanalyse und Nitratschnelltest beziehen sich auf einzelne Bewirtschaftungsparzellen. Sie erlauben, unter Berücksichtigung der Hofdüngermasszahlen, Stoffbilanzen auf Parzellenebene. Ein zusätzliches LONZADATA-Programm ermöglicht, Stoffbilanzen auf der nächst höheren Ebene, auf der Stufe Betrieb, zu rechnen. Dazu werden die einzelnen Parzellenergebnisse verdichtet und zu einer globalen Nährstoffbilanz für die Elemente N, P, K und Mg zusammengefasst.

2.2. Kurzbeschreibung des Verarbeitungsweges

Vor der Probenahme erhält der Landwirt das notwendige Verpackungsmaterial und die Anleitung zur Probenahme zugestellt. Der LONZADATA-Kunde zieht mit Hilfe der illustrierten, schriftlichen Anleitungen das Probenmaterial selbst und sendet es per Post in die Untersuchungslabors in Visp. Nach der Untersuchung gelangen die Analyseergebnisse auf den Grossrechner. Das ICP-AES-Analysengerät ist on-line mit dem Rechner verbunden. Nach Bearbeitung auf dem Computer erhält der Landwirt den Analysenbefund, die Interpretation der Ergebnisse und resultierende Empfehlungen per Post zugestellt. Ergebnisse und Interpretationen sind grafisch aufbereitet, und für den Kunden ohne weitere Hilfsmittel lesbar und zu verstehen. Die LONZADATA-Dienstleistung zeichnet sich zudem durch kurze Antwortzeiten aus. Sie beträgt je nach Analysenart 5-14 Tage.

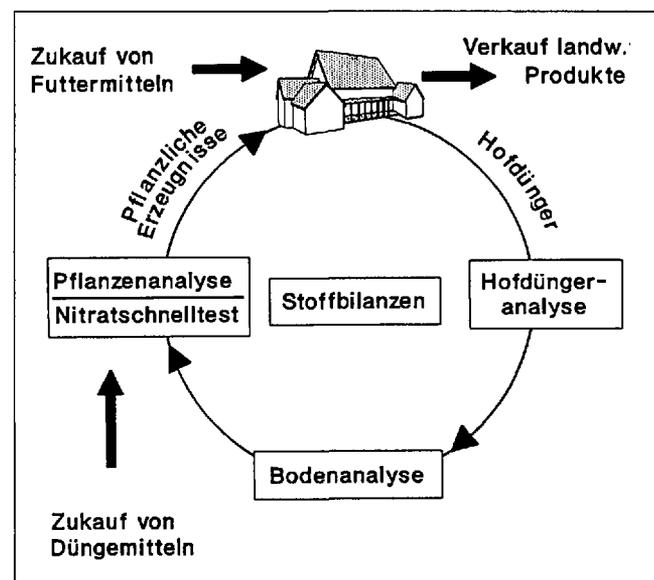


Fig. 1. Schematische Darstellung des Nährstoffkreislaufes auf dem landwirtschaftlichen Betrieb mit Integration des LONZADATA-Instrumentariums

* Korrespondenz: Dr. M. Baumgartner
LONZA AG
Münchensteinerstrasse 38
CH-4002 Basel

Jährlich werden ca. 5000 Boden-, 350 Pflanzen- und 500 Hofdüngerproben zur Untersuchung eingesandt. Ca. 4000 Landwirte aus mehr als 1300 politischen Gemeinden zählen zum regelmässigen Kundenkreis.

Eine Besonderheit stellt der sogenannte Nitratschnelltest dar. Es handelt sich um ein Test-kit. Es erlaubt, den Stickstoffbedarf auf dem Felde zu bestimmen. Mittels Diphenylamin als Indikator, wird der Nitratgehalt im Pflanzenmaterial bestimmt. Der Landwirt führt den Test selbst durch. Die Untersuchung einer Parzelle nimmt etwa 1/2 h Zeit in Anspruch. Der Test wird unmittelbar vor der Düngung durchgeführt. Sein Anwendungsspektrum umfasst die Getreidearten Weizen, Triticale, Roggen und Gerste. Die Interpretationstabellen sind auf landesübliche Körnererträge ausgelegt. Die Ertragsziele betragen 6,5–7,0 t Körner/ha. Die Eichungsarbeiten für Mais, Kartoffeln und Zuckerrüben sind gegenwärtig im Gange. Seit dem Jahre 1984 haben ca. 4000 Landwirte ein solches Test-kit bezogen.

2.3. Kurzbeschreibung der Laboruntersuchungen

Das LONZADATA-System zeichnet sich dadurch aus, dass bei den Laboruntersuchungen jeweils ein breites Spektrum an Nutz- und Schadelementen untersucht wird. Das ICP-AES erfüllt in diesem Zusammenhang wertvolle Dienste. Es erlaubt im Routinebetrieb, je nach Matrix, eine grössere Zahl von Elementen simultan zu messen. Seit den 80er Jahren wird die Plasma-Emissions-Spektroskopie weltweit in den verschiedensten Sparten für Routineanalysen eingesetzt [6–8]. Die von uns benutzten Methoden sind im Kap. 6 (Analysemethoden), detailliert beschrieben. Der vorliegende Abschnitt geht nur summarisch auf die Untersuchungen ein. Namentlich wird auf die Elemente, welche mittels ICP-AES analysiert werden, verwiesen.

2.3.1. Bodenanalyse

Im Rahmen des LONZADATA-Programmes werden bei den Bodenanalysen die 15 Elemente P, K, Mg, Ca, Na, Zn, Mn, Cu, Fe, B, Mo, Pb, Cd, Cr und Al mittels ICP-AES untersucht. Als Extraktionsmittel dient Ammonium-Acetat-EDTA bei pH 4,65 [9]. Zudem werden die Parameter pH-Wert, Kalkversorgung, Bodenversalzung, Humusgehalt, Kationenaustauschkapazität und wasserlösliche Sulfate bestimmt.

2.3.2. Pflanzenanalyse

Bei den Routineanalysen für die Landwirtschaft werden die 10 Elemente P, K, Mg, Ca, Na, Zn, Mn, Cu, Fe und B mittels ICP-AES untersucht. Die Messung der Elemente N und S erfolgt mit FIA (Flow-Injection Analyzer) gemessen.

2.3.3. Hofdüngeranalyse

Nach LONZADATA-Programm werden die 10 Elemente P, K, Mg, Ca, Na, Zn, Mn, Cu, Fe und B mittels ICP-AES analysiert.

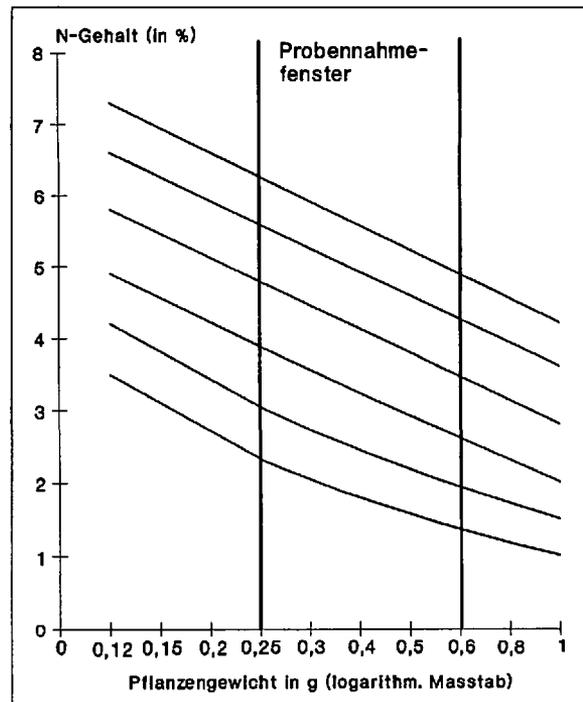


Fig. 2. Änderung des N-Gehaltes in Winterweizen in Abhängigkeit des Pflanzenalters bzw. des Pflanzengewichtes

Zudem werden die Parameter Gesamt-N, Ammonium-N, S, pH, Trockensubstanz und organische Substanz bestimmt.

3. Eichungsarbeiten

Ein umfassendes Beratungssystem, wie es das LONZADATA-System darstellt, soll vier ganz verschiedene Teilbereiche miteinander verknüpfen. Es handelt sich namentlich um die Bereiche Probenahme, Analytik, Interpretation und die Erarbeitung einer Empfehlung. Jeder Teilbereich erfordert spezielle Eichungsarbeiten, um den vorgegebenen qualitativen Zielsetzungen zu genügen.

3.1. Probenahme

Die Probenahme soll ganz allgemein robust und einfach sein, denn sie wird durch Laien vorgenommen. Bei der Pflanzenanalyse kommt hinzu, dass die Probenahme auf geeignete Düngungstermine Rücksicht nehmen muss. Während Boden- und Hofdüngerproben im Verlauf des ganzen Jahres gezogen werden dürfen, sind für die Pflanzenanalyse bestimmte Probenahmefenster einzuhalten. Das sind Perioden mit einer Länge von etwa 14 Tagen. Sie korrespondieren mit praxiserprobten Düngungsterminen und sind je nach Pflanzenart unterschiedlich terminiert. Bei Getreide beispielsweise beginnt das erste Probenahmefenster nach Abschluss der Bestockung (Beginn Schossen) und endet bei einer Pflanzhöhe von 25–30 cm. Das zweite öffnet sich mit dem Erscheinen des letzten Blattes und dauert bis Blühende.

Während des Wachstums verändern sich die Nährstoffgehalte im Pflanzenmaterial nach bestimmten Gesetzmässigkeiten. In der Regel sinken die Nährstoffgehalte im Verlauf des Wachstums (Fig. 2). Die Verdünnungskoeffizienten sind für jedes Element

und für jede Pflanzenart verschieden. Diese Tatsache erfordert bei der Bearbeitung der Analysenergebnisse spezielle Korrekturmassnahmen. Zur Identifizierung des Pflanzenalters und zur Korrektur der Analysenwerte dient bei einjährigen Kulturpflanzen in der Regel das Pflanzengewicht. Fig. 2 zeigt das erste Probenahmefenster für Winterweizen. Es beginnt bei etwa 0,25 g Pflanzengewicht und endet bei 0,6 g. Bei Beeren, Obstbäumen und Reben gilt der Blühbeginn als Referenzpunkt.

3.2. Analytik

Der zweite Bereich betrifft die Analytik. Eine leistungsfähige und präzise Analytik für den Routinebetrieb ist erforderlich. Das ICP-AES vermag eine grosse Anzahl von Elementen (bis 50) simultan zu messen. Die Matrix des Probengutes und die Interaktionen zwischen den Elementen beschränken auf der anderen Seite die Anzahl der präzise messbaren Elemente. Speziell die Elemente Ca und Fe wirken limitierend. Im Rahmen der LONZADATA-Dienstleistungen werden simultan etwa 15 Elemente mit dem ICP-AES analysiert. Die Nachweisgrenzen genügen auch hohen Anforderungen. Zur Überwachung der Analysenqualität beteiligt sich LONZADATA am *International Soil- and Plant-Analytical Exchange Programme of the Agricultural University, Wageningen (NL)*.

3.3. Interpretation der Ergebnisse

Der dritte Bereich betrifft die Interpretation der Ergebnisse. Zur Erarbeitung von Normen und Richtwerten sind Wachstumsversuche mit Pflanzen unabdingbar. Dabei ergänzen sich Boden- und Pflanzenanalysen in idealer Weise. Ziel der Arbeiten ist es, sowohl für die Pflanzenanalyse als auch für die Bodenuntersuchung mit dem Extraktionsmittel Ammonium-Acetat-EDTA verlässliche Beurteilungsstufen zu finden. Das

Vorgehen zum Auffinden der relevanten Grenz- und Optimumswerte gliedert sich in drei Hauptphasen. Am Beispiel des Mangans soll dies näher erläutert werden.

In einer ersten Phase wird eine grössere Zahl (ca. 30) unterschiedlicher Böden mit einer sehr breiten Spanne bezüglich Mn-Versorgung gesucht. Die Bodenproben werden mittels Ammonium-Acetat-EDTA-Extrakt analysiert. Zu diesem Zeitpunkt sind die Skalenwerte zur Einstufung der Mn-Gehalte des Bodens in die Versorgungsklassen arm, mässig, genügend und Vorrat noch nicht bekannt.

Es folgt die zweite Phase. Das Bodenmaterial dient für Gefässversuche mit verschiedenen Referenzpflanzen. Im Gefässversuch werden beispielsweise drei verschiedene Mn-Düngungsstufen, nämlich ohne Mn-Düngung, mit einfacher und mit doppelter Mn-Gabe, angelegt. Alle anderen Nährstoffe werden in ausreichender Menge gedüngt. Die Versuchsdauer richtet sich nach dem Wachstumsstadium, welches als optimales Stadium für die Pflanzenanalyse im Rahmen der Düngungsberatung definiert worden ist. Am Versuchsende werden Pflanzen- und Bodenmaterial auf Mn und andere Elemente analysiert.

Die Schwelle für eine genügende Versorgung mit Mn liegt dort, wo sowohl bei den gedüngten wie auch bei der ungedüngten Variante kein Ertragszuwachs mehr festzustellen ist. Für Getreide beträgt der Sollgehalt zu Beginn des Schossens ca. 30 ppm Mn. Bei Wiesenpflanzen wird im Hinblick auf die Tierernährung ein Mn-Gehalt von 50 ppm angestrebt. Die Skalenwerte zur Beurteilung der Pflanzenanalyse lassen sich relativ schnell festlegen.

Der Boden bietet in dieser Beziehung grössere Schwierigkeiten. Die Bodenanalysenwerte für Mn korrelieren nicht vollständig mit den Pflanzengehalten. Verschiedene Bodenparameter beeinflussen die Mn-Verfügbarkeit. Wichtige Einflussgrössen stellen das Boden-pH und der Gehalt an organischer Substanz dar. Das LONZADATA-System berücksichtigt beide Einflussgrössen. Die Analysenwerte werden in verschiedenen Rechnungsschritten korrigiert. Die Korrekturkoeffizienten basieren auf umfangreichen Gefäss- und Feldversuchen.

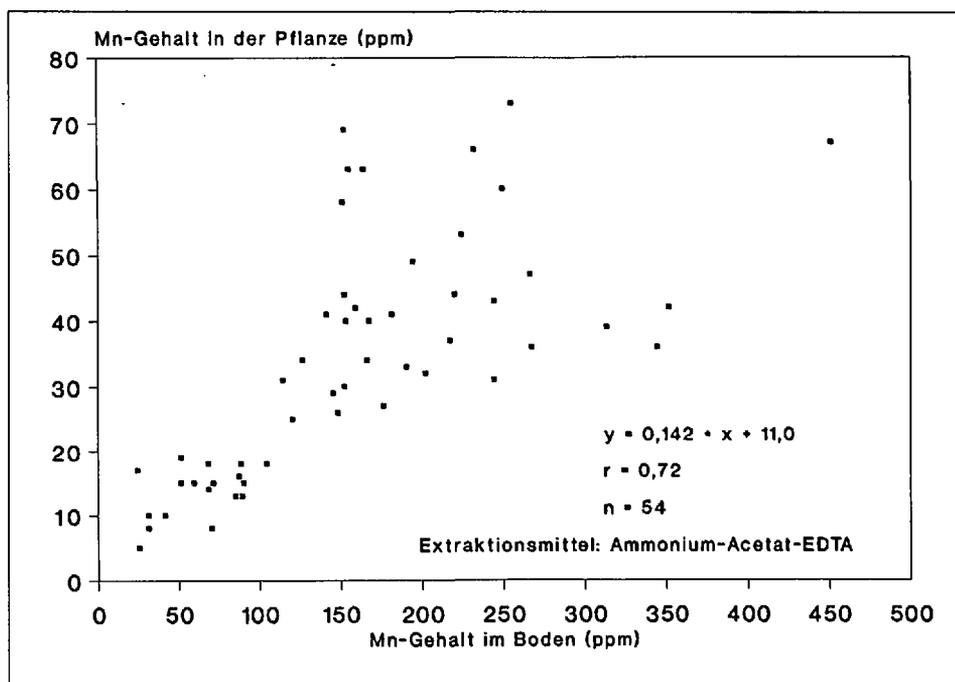


Fig. 3. Beziehung zwischen dem Mn-Gehalt im Boden und in Wintergetreide (beim Schossbeginn). Manganwerte des Bodens korrigiert nach pH-Wert.

Schliesslich folgt die dritte Phase. Die Erkenntnisse aus den Gefässversuchen sind in Feldversuchen zu überprüfen. Fig. 3 zeigt die Beziehung zwischen dem Mn-Gehalt im Boden und jenem in Wintergetreidepflanzen zu Beginn des Schossens (erstes Probenahmezeitfenster). Die Korrelation beträgt 0,72. Als Datenmaterial wurden Feldversuchsergebnisse mehrerer Jahre benutzt. In mancherlei Hinsicht entsprechen die Bedingungen im Gefässversuch nicht den natürlichen Gegebenheiten im freien Felde. Insbesondere unterscheiden sich die Luft- und die Wasserführung des Bodens. Gerade bei Mn spielt dieser Faktor eine grosse Rolle. Mn kann im Boden verschiedene Wertigkeiten und Bindungsformen eingehen. Jedoch nur die zweiwertige Form (Mn²⁺) wird von den Pflanzen aufgenommen.

Für Mn wurde die in der Tab. 1 dargestellte Beurteilungsskala für korrigierte Analysenwerte gefunden [10] [11]. Sie gilt nur für das Extraktionsmittel Ammonium-Acetat-EDTA. Auf Böden mit einem korrigierten Mn-Wert von weniger als 125 ppm Mn leiden die Pflanzen unter Mn-Mangel.

Mit einer angemessenen Mn-Düngung über den Boden lässt sich der Mangel beheben, wie die in Tab. 2 zusammengestellten Versuche zeigen.

Erschwerend wirkt sich zudem aus, dass sozusagen jede landwirtschaftliche Nutzpflanzenart ihre eigenen spezifischen Nährstoffbedürfnisse hat. Die Nutzpflanzen stellen verschiedene Anforderungen an die Bodenfruchtbarkeit im Allgemeinen, an die Kalkversorgung, den pH-Wert und das Nährstoffangebot des Bodens im Speziellen. Für jede Pflanzenart gilt es, spezifische Grenz- und Optimumswerte zu definieren. Das LONZADATA-System umfasst gegenwärtig ca. 160 verschiedene Kulturpflanzenarten und Sorten. Auch Raritäten wie Kiwi und Silberdisteln sind enthalten.

Die Interpretation im Routinebetrieb stellt mit der gebotenen EDV-Unterstützung hingegen keine Probleme. Das LONZADATA-System erlaubt alle agronomischen und bodenkundlichen Erkenntnisse in die Beratung einfließen zu lassen. In diesem Sinne darf es als Expertensystem bezeichnet werden.

Die Korrekturen für Mn lauten beispielsweise:

a) bei einem Boden-pH-Wert > 6,0:

$$Mn_{(korrigiert)} = Mn_{(Analysewert)} \cdot 1,4 (7,0-pH)$$

b) bei einem Boden-pH-Wert < 6,0:

$$Mn_{(korrigiert)} = Mn_{(Analysewert)} \cdot 4,0 (7,0-pH)$$

c) Einfluss der organischen Substanz:

$$Mn_{(korrigiert)} = Mn - (0,012 \cdot Mn \cdot \text{org. Substanz in } \%)$$

Tab. 1. Skala zur Beurteilung der Mn-Versorgung des Bodens nach Extraktion mittels Ammonium-Acetat-EDTA

Versorgungsstufe	Mangengehalt des Bodens (in ppm)
arm	0 - 75
mässig	75 - 125
genügend	125 - 250
Vorrat	250 - 500
grosser Vorrat	> 500
phytotoxischer Gehalt	> 1000

Tab. 2. Wirkung einer Düngung mit MANGANIN auf den Ertrag verschiedener Ackerfrüchte (Standorte nach LONZADATA-Analyse ungenügend mit Mn versorgt)

Standort	Kultur	Jahr	Erträge (ohne Mangandüngung = 100 %)		
			Mangandüngung in kg Mn pro Hektare		
			0	40	80
			t pro ha	in %	in %
Bellechasse	Wintergerste	1989	9,1	+ 9	+ 9
Visp	Triticale	1988	6,8	+10	+18
	Triticale	1989	8,6	+ 9	+ 7
Raron	Roggen	1988	8,9	+ 6	--
	Roggen	1989	9,0	+ 6	--
	Roggen	1990	5,9	+35	+31
Grenchen	Winterweizen	1989	6,4	+ 6	+25
	Winterweizen	1989	8,5	+ 8	+11
Kerzers*)	Sommerweizen	1989	4,9	+ 2	+11
Siselen	Kartoffeln	1989	33	+14	--

*) Boden mit hohem Humusgehalt (36%).

3.4. Erarbeitung der Empfehlungen

Schliesslich erwartet der Praktiker eine verständliche, umfassende Interpretation der Ergebnisse und praxiserprobte Empfehlungen. Im Rahmen der Bodenuntersuchung werden nebst den Pflanzennährstoffen auch die Parameter Bodenart, schädliche Elemente, Humusgehalt, Kalkversorgung, Versalzung und die Kationenaustauschkapazität untersucht. Sie erlauben wichtige Schlussfolgerungen im Hinblick auf die aktuelle Bodenfruchtbarkeit.

Der Nährstoffbedarf errechnet sich für jeden Standort und jede Nutzpflanze individuell. Faktoren wie die Nährstoffversorgung des Bodens, der geplante Einsatz von Hofdüngern, die vorhergehende Nutzung des Feldes, Ernterückstände, die Sorptionseigenschaften des Bodens, die durchwurzelbare Bodentiefe, die Ertragerwartung sowie die spezifischen Ansprüche der anzubauenden Nutzpflanze beeinflussen die Düngungsempfehlungen wesentlich. Die Empfehlungen nehmen aber auch auf die regionalen, klimatischen Gegebenheiten unseres Landes, den Maschinenpark des Landwirtes und auf die verfügbaren Düngemittel und Hilfsstoffe Rücksicht. So haben beispielsweise Betriebe mit Flüssigdüngerkette andere Düngungstermine einzuhalten als jene welche feste Düngemittel verwenden. Die LONZADATA-Datenbank umfasst ca. 120 verschiedene organische und anorganische Düngemittel bzw. Hof-, Abfall- und Handelsdünger. Daraus evaluiert das LONZADATA-System die bestgeeigneten Produkte. Aber auch individuelle Wünsche und Präferenzen können vorgegeben werden. Erst unter Berücksichtigung all dieser Faktoren, lassen sich Empfehlungen erarbeiten, die sowohl von den Praktikern als auch von der Wissenschaft anerkannt werden. In Zusammenarbeit mit landwirtschaftlichen Schulen und Beratungskreisen werden jährlich an verschiedenen Orten in der Schweiz

Praxisfelder nach LONZADATA betreut und gedüngt.

4. Erkenntnisse aus den LONZADATA-Bodenuntersuchungen

Die LONZADATA-Proben repräsentieren die gesamte landwirtschaftliche Nutzfläche von ca. 1 Mio. ha (ohne Alpweiden) der Schweiz. Alle LONZADATA-Analysergebnisse sind EDV-mässig archiviert. Die Datenfülle erlaubt interessante Auswertungen. Am Beispiel Mn soll dies gezeigt werden.

4.1. Mangan

Der Mn-Gehalt der Böden schwankt in

weiten Grenzen. Im Mittel weisen die landwirtschaftlich genutzten Böden in den obersten 20 cm Schichttiefe einen Totalgehalt von etwa 1000 ppm Mn auf [12]. Die pflanzenverfügbaren Gehalte liegen wesentlich tiefer. Sie betragen im Mittel 10–20% des Totalgehaltes. Das Extraktionsmittel Ammonium-Acetat-EDTA erfasst in etwa den pflanzenverfügbaren Anteil. Der mittlere Mn-Gehalt beträgt nach Extraktion mit Ammonium-Acetat-EDTA ungefähr 200 ppm in den obersten 20 cm Schichttiefe. Von 23'000 untersuchten Proben liegen 70% im Gehaltsbereich von 70 bis 500 ppm (Fig. 4). Etwa 27% der Böden sind ungenügend mit Mn versorgt. Nur 20 Böden weisen einen löslichen Gehalt von mehr als 1000 ppm Mn auf.

Die Auswertungen zeigen, dass Mn-Mangel regional auftritt. Ausgeprägte Mn-Mangelgebiete in der Schweiz sind das Rhonetal, das St. Galler Rheintal, der südliche Jurafluss und das Gebiet innerhalb des Dreiecks Delemont-Sursee-Schaffhausen. Die entwässerten Mooregebiete wie das Berner Seeland und die Orbe-Ebene sind ebenfalls ungenügend mit Mn versorgt. Sehr häufig geht der Mn-Mangel mit einem hohen Boden-pH oder mit einem hohen Gehalt an organischer Substanz einher [13].

5. Diskussion

Seit den achtziger Jahren stehen dem Agrikulturchemiker leistungsfähige Analysengeräte wie ICP-AES und ICP-MS zur Verfügung. Sie erlauben, in einem Arbeitsgang eine Vielzahl von Elementen kostengünstig zu bestimmen. Im Rahmen der LONZADATA-Dienstleistung wird mit einem ICP-AES-Analysengerät gearbeitet. Um die Leistungsfähigkeit dieser Appara-

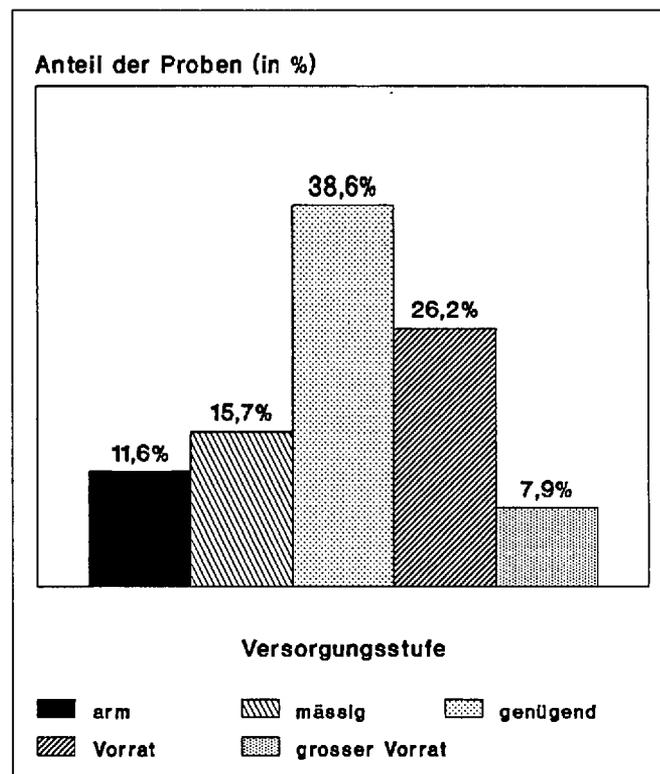


Fig. 4. Mn-Versorgung der landwirtschaftlich genutzten Böden der Schweiz. Extraktionsmittel: Ammonium-Acetat-EDTA (Anzahl der Proben: 22980)

turen zu nutzen, müssen unter Umständen auch die Extraktionsverfahren gegenüber früher modifiziert werden. So war es bis anhin üblich, in der agrikulturnchemischen Bodenanalytik sozusagen für jeden Pflanzennährstoff, das bestgeeignete Extraktionsmittel zu wählen [14]. Nach den offiziellen Methoden der eidg. Forschungsanstalten werden zur Bestimmung der Elemente P, K, Mg, Mn und B bei Bodenproben aus dem Ackerbau nicht weniger als 5 verschiedene Extraktionsmittel benötigt. Diese Arbeitsweise wirkt sehr behindernd. Deshalb werden die Böden nur in Ausnahmefällen auf mehrere Elemente untersucht. In der Regel sind nur die Pflanzennährstoffe P und K bestimmt worden.

Im Rahmen der LONZADATA-Dienstleistung wurde das Ziel gesetzt, möglichst alle relevanten Nutz- und Schadelemente zu messen. Bei der Suche nach einem universellen Extraktionsmittel für Böden wurde das Ammonium-Acetat-EDTA gefunden. Es erlaubt simultan 15 Elemente zu analysieren. Zur Interpretation werden die reinen Analysenwerte aufgrund des Boden-pH, des Gehaltes an organischer Substanz, der Kationenaustauschkapazität, etc., modifiziert. Auch der Belastungsgrad mit den Schwermetallen Zn, Cu, Pb, Cd, Mo und Cr lässt sich qualitativ abschätzen. Das Extraktionsmittel Ammonium-Acetat-EDTA erlaubt, eine rasche Übersicht über einen Teil der Faktoren zu gewinnen, welche die Bodenfruchtbarkeit beeinflussen.

Das LONZADATA-System besteht aus den Instrumenten Bodenanalyse, Pflanzenanalyse und Hofdüngeranalyse. Jede dieser Analysenarten umfasst etwa dieselbe Gruppe von untersuchten Elementen. Die Instrumente ergänzen sich somit in idealer Weise. Verschiedene Fragestellungen können auf dem landwirtschaftlichen Betrieb ganzheitlich analysiert werden. Stoffflüsse lassen sich quantifizieren. Fragen der Pflanzen- und der Tierernährung können im Zusammenhang mit dem gesamten Nährstoffkreislauf beurteilt werden. Es lassen sich Schlussfolgerungen bezüglich Qualität der erzeugten pflanzlichen Produkte ziehen. Gegenwärtig wird ein Softwarepaket für den PC-Betrieb geschaffen. Es erlaubt, die Nährstoffflüsse und die Düngungsplanung auch dezentral auf dem landwirtschaftlichen Betrieb zu rechnen.

Das LONZADATA-System eröffnet dem Wissenschaftler und dem Praktiker neue Perspektiven im Hinblick auf eine ökologisch ausgerichtete Landwirtschaft. Es kombiniert und verknüpft das aktuelle Fachwissen von Pflanzenernährung, Bodenkunde und Agrikulturnchemie.

6. Analysen-Methoden

Im folgenden Abschnitt sind die benutzten Analysen-Methoden kurz beschrieben. Die Methoden zur Bodenanalytik werden ausführlich dargelegt. Auf die Methoden für

die Pflanzen- und die Hofdüngeranalysen wird nur kurz hingewiesen.

6.1. Bodenuntersuchungen

Probenahme

Für die Bodenanalysen werden homogene Mischproben aus der obersten Bodenschicht benutzt. Die Bodentiefe beträgt in der Regel 0–25 cm. Für das Wiesland und die Spezialkulturen gelten andere Einstichtiefen.

Bodenart

Die Bodenart wird an der feldfeuchten Probe mittels Fühlprobe bestimmt. Die Klassierung erfolgt nach der offiziellen Tabelle der eidg. Forschungsanstalten.

Aufbereitung

Das Probenmaterial wird bei 60° (Trockenschrank mit Luftumwälzung) während 24 h getrocknet, anschliessend mit einer Spezialmühle zerkleinert und auf 2 mm abgeseibt. Die Feinerde dient für die folgenden Analysen.

pH (H₂O)

Zur Bestimmung des Boden-pH werden 10 g Feinerde mit 25 ml entionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Die Suspension wird während 20 s kräftig gerührt, 4 h stehen gelassen, nochmals umgerührt und unmittelbar danach erfolgt die pH-Messung.

pH (Acetat)

Das pH-Acetat dient zur Abschätzung des Kalkbedarfes [12]. Feinerde (10 g) wird mit 50 ml 0,5M Ca-Acetat-Lösung von pH 7,5 aufgeschlämmt. Nach 24 h messen des pH-Wertes.

Nähr- und Schadelemente

Als Extraktionsmittel dient eine Ammonium-Acetat-EDTA-Lösung von pH 4,65. Zur Herstellung des Extraktionsmittels werden 38,5 g NH₄OAc, 25 ml AcOH und 5,845 g EDTA in 1000 ml entionisiertem Wasser gelöst. Feinerde (20 g) mit 100 ml Extraktionslösung versetzen, 30 min schütteln und filtrieren. Im Filtrat erfolgt die Bestimmung der Elemente P, K, Mg, Ca, Na, Zn, Mn, Cu, Fe, B, Mo, Pb, Cd, Cr und Al mittels ICP-AES. Zur Bestimmung der löslichen Sulfate werden 20 g Feinerde in 100 ml entionisiertem Wasser aufgeschlämmt und mit Aktivkohle versetzt. Die Suspension 1 h umrühren, dann 30 min stehen lassen, anschliessend kurz umrühren und abfiltrieren. Die Messung des Sulfat-Gehaltes erfolgt turbidimetrisch mittels FIA.

Bodenversalzung

Die Leitfähigkeit einer Bodensuspension dient als Grundlage zur Berechnung der Bodenversalzung. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit werden 20 g Feinerde in 100 ml entionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Die Suspension 1 h umrühren, dann 30 min stehen lassen. Anschliessend erfolgt die

Messung der Leitfähigkeit mittels Elektrode. Die Versalzung wird in mg KCl pro 1000 g lufttrockenen Boden angegeben.

Humus

Die Bestimmung des Humus-Gehaltes beruht auf der trockenen Verbrennung des organischen Kohlenstoffes im O₂-Strom. Das entstehende CO₂ wird in 0,05N NaOH eingeleitet. Dessen Leitfähigkeitsänderung referenziert den C-Gehalt. Die Multiplikation mit dem Faktor 1,724 ergibt den Gehalt an organ. Substanz («Humus»). Zur Analyse wird 1 g Feinerde während 10 min bei 600° im O₂-Strom geglüht.

Potentielle Kationenaustauschkapazität

Für den Austausch der Kationen werden drei Lösungen benötigt:

Lösung A: 90 ml Triethanolamin in 1000 ml H₂O lösen, pH auf 8,1 einstellen und mit H₂O auf 2000 ml auffüllen. Anschliessend mit 2000 ml 10% BaCl₂ · 2H₂O mischen.

Lösung B: 2,5% BaCl₂ · 2H₂O-Lösung.

Lösung C: 5% CaCl₂ · 2H₂O-Lösung, pH-Wert auf 8,0 mit Ca(OH)₂ einstellen.

Zum Austausch der Kationen wird ein automatisiertes Eluierverfahren benutzt. Die Einwaage beträgt 10 g Feinerde. Im ersten Durchgang die Erde vorsichtig mit *Lösung A* spülen. Das Eluat wird verworfen. Anschliessend mit 25 ml der *Lösung B* und mit 125 ml H₂O eluieren. Das Eluat wird ebenfalls verworfen. Schliesslich die Feinerde mit 50 ml der *Lösung C* und danach mit 125 ml H₂O eluieren. Das Eluat wird aufgefangen und auf 200 ml aufgefüllt. Die Ba-Konzentration im Eluat mittels ICP-AES bestimmen.

6.2. Pflanzenanalysen

Probenahme

Bei den Pflanzenanalysen kommt dem Probenahmezeitpunkt eine grosse Bedeutung zu. Zudem ist je nach Pflanzenart ein bestimmtes Pflanzenorgan als Probenmaterial zu sammeln. Eine illustrierte, detaillierte Anleitung hilft dem Benutzer, die Proben richtig zu ziehen [13].

Probenaufbereitung

Das Pflanzenmaterial mit entionisiertem Wasser spülen, anschliessend bei 105° trocknen und mahlen. Der Stickstoff wird nach *Kjeldahl* bestimmt (Einwaage 200 mg). Zur Bestimmung der übrigen Elemente 1 g Pflanzenmaterial in einem Porzellantiegel während 2 h bei 550° veraschen. Die Asche in verdünnter HCl aufnehmen und filtrieren. Das Filtrat wird mittels ICP-AES auf die Elemente P, K, Mg, Ca, Na, Zn, Mn, Cu, Fe, B und Al analysiert. Für die Schwefelbe-

stimmung 1 g Probenmaterial mit 2 ml Oxydationslösung (Gemisch aus HNO_3 , H_2O und EtOH) versetzen und bei 550° veraschen. Die Asche in verdünnter HCl aufnehmen, 10 min kochen und nach Abkühlung mit entionisiertem Wasser verdünnen. Nach der Filtration wird der Schwefel turbidimetrisch mittels FIA bestimmt.

6.3. Hofdüngeranalysen

Die Aufbereitung der Hofdüngerproben stellt spezielle Probleme. Feste Proben werden vorgängig aufgeschlämmt. Mit Zugabe von HCl das pH soweit absenken, dass beim Trocknungsprozess keine Ammoniak-Verluste auftreten können. Anschliessend die Proben wie das Pflanzenmaterial für die Pflanzenanalysen aufbereiten. Die Elemente N, S, P, K, Mg, Ca, Na, Zn, Mn, Cu, Fe, B und Al werden analog den Pflanzenproben analysiert.

Zudem wird der Ammoniumstickstoff bestimmt. Aufgeschlämmtes Probenmaterial (pH 7,0) mit Formaldehyd (pH 7,0) versetzen und unter Umrühren mit 1M NaOH auf pH 7,0 titrieren.

Eingegangen am 27. Mai 1991

- [1] C. Gysi, *Schweiz. Z. Obst- und Weinbau* **1983**, 119, 698.
- [2] C. Gysi, *Schweiz. Z. Obst- und Weinbau* **1987**, 123, 29, 70.
- [3] 'Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen: Entstehung und Diagnose', Ed. W. Bergmann, G. Fischer-Verlag, Stuttgart, 1983, pp. 614.
- [4] 'Dünger und Düngung', Ed. A. Finck, Verlag Chemie, Weinheim-New York, 1979, pp. 442.
- [5] A. Finck, *Z. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde* **1968**, 119, 197.
- [6] Proceedings of the International Winter Conference San Juan, Puerto Rico, 7-11 January 1980, Ed. R.M. Barnes, Heyden, London-Philadelphia-Rheine.
- [7] H.-J. Hoffmann R. Röhl, in 'Analytiker Taschenbuch', Eds. W. Fresenius, H. Günzler, W. Huber, I. Lüderwald, G. Tölg und H. Wisser, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1985, Vol. 5, p. 69.
- [8] J.A.C. Broekaert, *Trends Anal. Chem.* **1988**, 7, 153
- [9] E. Lakanen, R. Erviö, *Acta agraria Fennica* **1971**, 123, 223.
- [10] K. Christensen, LONZA AG, 1990, interner Bericht.
- [11] K. Christensen, LONZA AG, 1988, interner Bericht.
- [12] 'Lehrbuch der Bodenkunde', Eds. P. Schachtschabel, H.-P. Blume, K.-H. Hartge und U. Schwertmann, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1982, p. 112.
- [13] M. Baumgartner, LONZA AG, 1986, interner Bericht.
- [14] Bodenanalyse - Grundlagen der gezielten pflanzen- und umweltgerechten Düngung. Fachreferate der Pflanzenbautagung vom 26. Januar 1990, Pflanzenbaukommission des Schweiz. Landw. Vereins, Zürich.

Chimia 45 (1991) 238-244
© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Grossansätze zur Herstellung von $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanolen (TADDOLe): Nützliche Hilfsstoffe für die EPC-Synthese und ihre Struktur im Festkörper

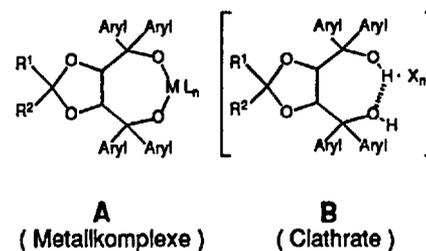
Albert K. Beck^{a)}, Bahram Bastani^{a)b)}, Dietmar A. Plattner^{a)}, Walter Petter^{c)}, Dieter Seebach^{a)*}, Hans Braunschweiger^{d)}, Peter Gysi^{d)} und Luigi La Vecchia^{d)}

Abstract. The large-scale preparation of $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol derivatives is described. It consists of acetalization of dimethyl tartrate and Grignard addition. The diols **2-12** thus obtained are crystalline and stable. They are useful as versatile auxiliaries for enantioselective reactions and for resolutions by clathrate formation. The X-ray crystal structure of the inclusion compound from one of the TADDOLs and CCl_4 is described (**6**· 2CCl_4) and compared with the structures of analogous derivatives, including C_2 -symmetrical diphosphines. Reference is given to other chiral auxiliaries containing the diaryl-methanol group.

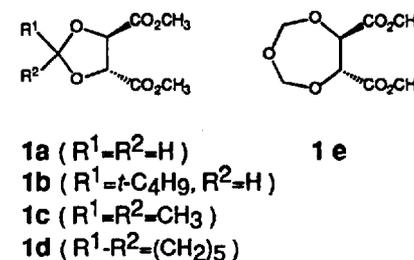
Die 1983 eingeführten [1] $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanole (TADDOLe) haben sich als Hilfsstoffe für die Anwendung der verschiedensten Methoden zur Herstellung enantiomerenreiner Verbindungen (EPC-Synthese [2]) bewährt. So wurden Metallkomplexe **A** für die stöchiometrische [1] [3] und katalytische [4] nucleophile Addition an Aldehyde und die

Reduktion von Ketonen, für die Lewis-Säure-vermittelte [2+2]- und [4+2]-Cycloaddition [1e] [5], für En-Reaktionen [6], sowie in einer enantioselektiven Variante der Cyanhydrin-Addition [7] eingesetzt. In einer Reihe von Veröffentlichungen aus den Arbeitskreisen von *Toda* und *Weber* ist belegt, dass die TADDOLe mit den verschiedensten organischen Verbindungen Clathrate

B bilden [8-10], die sowohl zur Racemat-Spaltung [11] als auch für enantioselektive Festphasenreaktionen [12] benutzt werden können.



Im Gegensatz zu anderen breit anwendbaren chiralen Liganden, wie z.B. den Binaphthyl-Derivaten, sind die TADDOLe sehr stabil, leicht zugänglich und damit wohlfeil. Ihre Herstellung (in beiden enantiomeren Formen) ist denkbar einfach [13]: die aus Weinsäure in einem (\rightarrow **1c** [14]) oder zwei Schritten [15] erhältlichen Dioxolandicarboxylate **1a-d** werden mit überschüssiger Aryl-Grignard-Verbindung in THF



*Korrespondenz: Prof. Dr. D. Seebach

- a) Laboratorium für Organische Chemie Eidgenössische Technische Hochschule Zürich ETH-Zentrum, Universitätsstr. 16, CH-8092 Zürich
- b) Beurlaubt von der Universität Esfahan, Iran, 1989/90
- c) Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH-Zürich, CH-8092 Zürich
- d) Sandoz Pharma AG, PKF, CF, Kilolabor, Werk Muttenz, Rothausstr. 61, CH-4133 Pratteln