

# Sammenligning af metoder til bestemmelse af pH samt fosfor og kalium i jord

Ved Aage Henriksen og Jens Jensen

## 861. beretning fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

Nærværende beretning gør rede for undersøgelser, som er udført ved Statens Planteavls-Laboratoriums jordbunds-kemiske afdeling i Vejle i årene 1966 og 1967. Talmaterialet er bearbejdet af forsøgsteoretisk afdeling og beretningen udarbejdet af forstander Aage Henriksen og afdelingsbestyrer, lic. agro. Jens Jensen.

*Forstanderne ved Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur*

### Indledning

Trods stærk stigning i antallet af magnesium- og mikronæringsstofbestemmelser i de senere år udgør bestemmelser af reaktionstal (Rt), fosforsyre-tal (Ft) og kaliumtal (Kt) stadig mere end 90 pct. af samtlige analyser af dansk landbrugsjord, eller et antal af 400.000 til 500.000 årlig. Resultaterne af disse analyser anvendes i stor udstrækning som grundlag for indkøb og fordeling af kalkningsmidler, fosforsyre- og kaligødninger til et beløb af ca. 300 millioner kr. pr. år. Det er således anvendelse af hjælpestoffer for et betragteligt beløb, jordbundsanalysernes resultater direkte kommer til at danne grundlag for. Derfor må det være rimeligt, at resultater af de anvendte metoder til bestemmelse af jordens kalk-, fosfor- og kaliumtilstand sammenlignes med resultater af andre metoder, der af den ene eller anden grund kan tænkes at indebære fordele frem for de nuværende metoder.

For bestemmelsen af en jords reaktionstal, der oprindeligt var defineret som den pH-værdi der målt i en opslemning af jorden i destilleret vand under nærmere fastsatte betingelser, gør sig yderligere et særligt forhold gældende, idet målingen i praksis foretages på den måde, at man bestemmer pH i en opslemning af jorden i 1 m kaliumchlorid og forhøjer den målte pH-værdi med 0,9. Denne addend er fremkommet som gennemsnit af et stort antal sammenligninger mellem pH ( $H_2O$ ) og pH (KCl), udført ved Statens Planteavls-Laboratorium i 1957. Før 1957 anvendtes

addenden 1,0. Jagttagelser fra de senere år tydede imidlertid på, at forskellen mellem jordens pH, målt i de to opslemningsmidler, yderligere er formindsket, hvilket bekræftes af de nu foretagne sammenligninger såvel som af en tilsvarende beretning (Frederiksen og Lundager Jensen, 1966) publiceret efter påbegyndelsen af nærværende arbejde. Med uændret korrektionsaddend vil Rt derfor gennemsnitligt blive opgivet med for høj værdi.

Endvidere er måling af pH i en opslemning af jorden i 0,01-m calciumchloridopløsning (pH ( $CaCl_2$ )) sammenlignet med pH ( $H_2O$ ) og pH (KCl). For de førstnævnte metoders vedkommende er målingerne endvidere udført ved anvendelse af såvel glas- som kinhydronelektrode, idet begge elektrodetyper bruges ved danske jordbunds-laboratorier.

Ekstraktion af jorden med 0,2-n svovlsyre (Bondorff, 1950) har været anvendt til bestemmelse af jordens fosforsyretilstand siden 1. juni 1948, medens jordens indhold af ombytteligt kalium bestemmes ved ekstraktion med 0,5-m ammoniumacetatopløsning (Aslyng, 1953). Ved hjælp af disse analysemetoder er der i årenes løb udført flere millioner bestemmelser af fosforsyre- og kaliumtal, og der skal følgelig vægtige grunde til for at skifte metoder.

Når det alligevel er fundet formålstjenligt at sammenligne resultaterne efter de to nævnte metoder med de resultater som findes ved ekstraktion med ammoniumlaktat (Egnér, Riehm & Do-

mingo, 1960) har det flere årsager. Blandt disse er den mest fremtrædende ammoniumlaktatmetodens rent analysetekniske fordel, idet såvel fosfor som kalium kan bestemmes i samme ekstrakt, en fordel som ville kunne udnyttes, om korrelationen mellem metodernes resultater skulle vise sig at være tilstrækkelig høj.

Dertil kommer, at ammoniumlaktatmetoden (i det følgende benævnt AL-metoden) anvendes i Sverige, Norge og Vesttyskland samt i et vist omfang i Holland og Jugoslavien. Der ligger således et omfattende forsøgs- og erfaringsmateriale til grund for den praktiske anvendelse af metodens resultater, et materiale, som også i nogen grad vil kunne udnyttes her i landet.

Ialtfald med hensyn til fosforsyre gælder endvidere, at AL-opløsningen er et betydeligt mildere ekstraktionsmiddel end 0,2-n svovlsyre, der opløser langt den største part af jordens indhold af uorganiske fosfater. Udfra korrelationen mellem resultaterne af de to metoder (Ft og P-AL) vil derfor kunne drages visse konklusioner om, hvorvidt forholdet mellem lettere og tungere opløseligt fosfat er mere eller mindre konstant i almindelige danske agerjorder.

### Materiale og metoder

Til undersøgelserne udvalgte i alt 1022 jorder af laboratoriets rutineprøver, modtaget i tiden fra november 1965 til udgangen af 1966. Ved udvælgelsen tilstræbtes en nogenlunde ligelig fordeling af prøverne i de forskellige pH-grupper og herunder igen ler- og sandjorder såvel som en vis repræsentation af humusjorder. Ligeledes blev prøvernes geografiske oprindelse taget i betragtning, således at alle egne og underarter af jordtyper søgtes repræsenteret; dog var der kun få prøver fra Fyn, Lolland og Falster. Men selv med et prøvemateriale på ca. 50.000 jorder som udgangspunkt har det ikke været muligt at undgå en vis skævhed i fordelingen indenfor de enkelte grupper, når så mange kriterier toges i betragtning ved udvælgelsen.

Alle prøver var tørret ved 50-60°C, findelt og sigtet gennem 2 mm sigte. Bedømmelsen af jordtype i de to hovedgrupper, lerjord og sandjord, udførtes rent visuelt af én person, medens jorder

med rumvægtsfaktor  $< 0,70$  er betegnet som humusjorder.

Da undersøgelsernes hovedformål var at sammenligne resultater af forskellige metoder til pH-, fosfor- og kaliumbestemmelser i jord, blev analysearbejdet tilrettelagt på en sådan måde, at arbejdsfejl i videst mulig udstrækning kunne formindskes. For pH-bestemmelserne søgtes dette realiseret på følgende måde:

Af hver prøve blev afvejet 6 portioner à 10 g som overførtes til 50 ml bægerglas. Til parvise glas tilsattes henholdsvis 25 ml 1-m KCl-opløsning, 25 ml 0,01-m  $\text{CaCl}_2$ -opløsning og 25 ml destilleret vand, alt afmålt ved hjælp af automatpipetter. Efter grundig omrøring henstod prøverne ca. 1 time før fornyet omrøring og måling.

Målingerne i 1-m KCl blev kun foretaget med kinhydronelektrode medens målingerne i 0,01-m  $\text{CaCl}_2$  og i  $\text{H}_2\text{O}$  blev foretaget med såvel kinhydron- som glaselektrode. Fremgangsmåden var den, at de to fællesprøver i såvel  $\text{CaCl}_2$ - som  $\text{H}_2\text{O}$ -opslemning først blev målt med glaselektrode; umiddelbart herefter tilsattes kinhydron, hvorpå de samme prøver mælt med kinhydronelektrode. Der anvendtes samme stødpudeopløsninger (pH henholdsvis 2,03 og 6,81) til justering af såvel rørvolmetret til måling med kinhydronelektrode (Bondorff og Ursin Knudsen, 1951) som til Radiometer, type PHM 28, med glaselektrode G 202C og kalomelektrode K 401. Sidstnævnte elektrode er forsynet med en porøs stift i stedet for ombøjet spids med åben væskeflade, hvilket indebærer den fordel, at risikoen for kontaminering af prøven med KCl er elimineret. Dette har betydning ved måling i vandig opslemning, hvor små mængder KCl kan medføre en kendelig formindskelse af pH. Alle aflæsninger foretoges med 2 decimaler med sidste decimal afrundet til 0 eller 5.

Såvel ekstraktion som bestemmelse af fosfor og kalium i jordekstrakterne efter de forskellige metoder gennemførtes på en sådan måde, at alle analyser i samme prøve blev udført på samme dag. Formålet hermed var, som for pH-bestemmelserne, at formindskes arbejdsfejl i videst mulig udstrækning, herunder sådanne, som forårsages af temperaturvariationer. I det følgende skal gives en kort beskrivelse af de anvendte metoder.

1. Ekstraktion af fosfor med svovlsyre (Bondorff, 1950). 10 g jord rystes i 2 timer med 250 ml 0,2-n svovlsyre. Efter filtrering bestemmes ekstraktens fosforindhold kolorimetrisk og resultatet opgives som fosforsyretallet, Ft, hvis enhed svarer til 3 mg P/100 g jord.

2. Ekstraktion af fosfor og kalium med AL-opløsning (Egnér et. al., 1960). 5 g jord rystes i 1½ time med 100 ml AL-opløsning (0,1-n med hensyn til ammoniumlaktat, 0,4-n med hensyn til eddikesyre, pH 3,75). Ekstraktens fosforindhold bestemmes kolorimetrisk og kaliumindholdet flammefotometrisk. Resultaterne opgives henholdsvis som P-AL og K-AL: enhederne heraf er 1 mg P, respektive 1 mg K/100 g jord.

3. Ekstraktion af kalium med ammoniumacetat (Aslyng, 1953). 10 g jord ekstraheres med 100 ml 0,5-m ammoniumacetat (pH 7) ved gentagen omrystning af prøverne og henstand natten over. Som i AL-ekstrakten bestemmes kaliumindholdet flammefotometrisk. Resultatet opgives som Kt, hvis enhed svarer til 1 mg K/100 g jord.

Efter gennemførelsen af de foran nævnte undersøgelser forelå et materiale bestående af 18 enkeltanalyser i hver af de 1022 jorder, der fordelte sig med 396 prøver fra lerjord, 600 fra sandjord og 26 fra humusjord. Det således foreliggende materiale blev overført til datakort og de forskellige beregninger foretaget med anvendelse af EDB.

## Resultater

### 1. pH-bestemmelser

Skønt pH-måling er den laboratoriemæssigt enkleste og dertil mest benyttede jordbundsanalyse, rummer bestemmelsen en lang række problemer. Da kendskab til nogle af disse er en forudsætning for vurderingen af undersøgelsens resultater skal der indledningsvis gives en kort omtale af forskellige teoretiske, tekniske og praktiske problemer i forbindelse med bestemmelse af pH i jord.

Om den benyttede teknik har der kun været ringe enighed. Da resultatet påvirkes af mange faktorer, ville det være naturligt at udvælge en metode, som gav rimeligt reproducerbare værdier, der afveg mindst muligt fra »markværdien«, dvs. pH-værdien i marken ved et naturligt vandindhold, f.eks. 25 pct. Rent måleteknisk er det imid-

lertid upraktisk at foretage bestemmelsen ved et så lavt vandindhold, og man har derfor valgt et videre jord/vædskeforhold. Således anbefalede den under International Society of Soil Science nedsatte Soil Reaction Committee i 1930, at pH skulle måles i en opslæmning af vand og jord i forholdet 2,5:1. Ud fra ønsket om at få værdier, som ligger nærmere »markværdierne«, har der dog i de senere år været en tendens til i en del lande at bruge et snævrere forhold mellem vand og jord, hvilket er muliggjort ved fremstilling af mere robuste glaselektroder.

Bestemmelse af pH-værdien i en jordsuspension kan foretages med tilstrækkelig nøjagtighed ved hjælp af kinhydron- eller glaselektrode. I de fleste lande bruges udelukkende glaselektrode, som må anses for mest velegnet, bl.a. fordi den ikke påvirkes af tilstedeværelsen af iltende og reducerende forbindelser i modsætning til kinhydron-elektroden. Da det er velkendt at pH-værdierne kan variere betydeligt indenfor korte afstande på en tilsyneladende ensartet jord, bør resultaterne af pH-måling i øvrigt kun opgives med én decimal.

Jo videre jord/vædskeforhold der anvendes for en given jord, des højere bliver den målte pH-værdi. Dette gælder både med vand og saltopløsninger, men virkningen afhænger dog af saltopløsningens art og jordtypen. Ved måling i 1-m KCl er pH-værdien således afhængig af jord/vædskeforholdet, medens den derimod er næsten uforandret indenfor et stort område med 0,01-m CaCl<sub>2</sub>.

Grundene til, at man i en del lande foretrækker at udføre pH-målingerne i saltopløsninger fremfor i vand, er flere. For det første har det vist sig, at årstidsvariationen i pH, der først og fremmest skyldes varierende salt- og CO<sub>2</sub>-indhold i jordvædsken, bliver betydelig mindre ved måling i en saltopløsning end ved måling i vand, og rent måleteknisk er det endvidere betydeligt nemmere at opnå reproducerbare resultater ved måling i saltopløsninger (se f.eks. Dorph-Petersen, 1950). Ved måling af pH i vand optræder der tillige ofte en suspensionseffekt, som kan medføre et diffusionspotentiale på grænsen mellem kalomelektrodens KCl-bro og jordkolloidernes overflade. Det-

te beror på, at de negativt ladede jordkolloider tiltrækker kaliumionerne fra kalomelektroden med større energi end chloridionerne. Diffusionspotentiallets størrelse og fortegn og dermed indflydelse på den målte pH-værdi afhænger bl.a. af forholdet mellem én- og togyldige kationer på jordkolloiderne, og for de fleste danske jorder vil det medføre for høje pH-værdier. Suspensions-effekten ved måling i vandige opslæmninger kan dog undgås ved at lade kalomelektrodens spids ende i den ovenstående klare vædske, medens glaselektrodens kugle neddyppes i opslæmningen af jord-vand. I en opslæmning af jord i KCl-opløsning optræder der derimod ingen suspensions-effekt, da jordkolloiderne i forvejen er omtrent mættede med kaliumioner.

Fra indførelsen af den elektrometriske metode til pH-bestemmelse i 1924 og indtil 1938 blev pH i danske jorder udelukkende bestemt i vandig opslæmning, og resultaterne heraf benævntes reaktionstal. Af årsager som er omtalt i det foregående, gik man i 1938 over til at måle landbrugsjordernes pH i 1-m KCl, der giver lavere pH-værdier, medens den overvejende del af havebrugets prøver stadig målt i vand. Herefter ville den direkte anvendelse af pH (KCl) have været det mest ra-

tionelle, men man fandt dengang, at en sådan ændring af hele reaktionstalniveaut ville støde på store praktiske vanskeligheder. For at komme ud over disse og bevare overensstemmelse med de i vand målte reaktionstal foretog man da en statistisk undersøgelse over sammenhængen mellem pH (H<sub>2</sub>O) og pH (KCl) og fandt derved, at middelforskellen mellem de to metoder var 1,0, som man så adderede til pH (KCl) og opgav som reaktionstallet. På grundlag af fornyede undersøgelser i 1957 blev addenden nedsat til den nuværende størrelse 0,9. Danmark er, såvidt vides, det eneste land, hvor en sådan korrektion foretages; dog har man i visse andre lande, f.eks. Finland (Ryti, 1965) overvejet at foretage en tilsvarende omregning, men har opgivet det.

Foruden sammenligningen mellem pH (H<sub>2</sub>O) og pH (KCl) er der ved nærværende undersøgelse tillige foretaget en sammenligning mellem måleresultaterne med glas- og kinhydronelektrode, da begge elektrodetyper anvendes ved danske jordbundslaboratorier. Endelig blev måling af jordens pH i 0,01-m CaCl<sub>2</sub>-opløsning medtaget, da den anvendes i en del lande og som foran nævnt har visse fortrin fremfor måling i KCl-opløsning.

Tabel 1. Regression og korrelation mellem fællesanalyser af forskellige metoder til bestemmelse af pH

	Y = middel-	X = gen-	Regressionsligning	r	t-værdi
	differens	nemsnit	Y = A + BX		
<i>Lerjord (396 prøver)</i>					
pH, KCl/kinhydronelektrode.....	0,03	6,01	-0,030 + 0,011X	0,240	4,9***)
pH, CaCl <sub>2</sub> /glaselektrode.....	0,04	6,25	0,019 + 0,004X	0,076	1,5
pH, CaCl <sub>2</sub> /kinhydronelektrode.....	0,04	6,17	0,035 + 0,001X	0,018	0,3
pH, H <sub>2</sub> O/glaselektrode.....	0,06	6,71	0,014 + 0,006X	0,105	2,1*)
pH, H <sub>2</sub> O/kinhydronelektrode.....	0,06	6,68	-0,088 + 0,022X	0,302	6,3***)
<i>Sandjord (600 prøver)</i>					
pH, KCl/kinhydronelektrode.....	0,03	5,27	-0,042 + 0,014X	0,329	8,5***)
pH, CaCl <sub>2</sub> /glaselektrode.....	0,04	5,46	-0,008 + 0,009X	0,182	4,5***)
pH, CaCl <sub>2</sub> /kinhydronelektrode.....	0,03	5,39	-0,007 + 0,008X	0,160	4,0***)
pH, H <sub>2</sub> O/glaselektrode.....	0,05	6,01	-0,009 + 0,010X	0,167	4,1***)
pH, H <sub>2</sub> O/kinhydronelektrode.....	0,05	6,02	-0,048 + 0,017X	0,260	6,6***)
<i>Humusjord (26 prøver)</i>					
pH, KCl/kinhydronelektrode.....	0,02	4,84	0,004 + 0,004X	0,170	0,8
pH, CaCl <sub>2</sub> /glaselektrode.....	0,02	5,11	-0,039 + 0,013X	0,368	1,9
pH, CaCl <sub>2</sub> /kinhydronelektrode.....	0,02	5,07	0,036 + 0,004X	0,155	0,8
pH, H <sub>2</sub> O/glaselektrode.....	0,06	5,47	-0,010 + 0,012X	0,243	1,2
pH, H <sub>2</sub> O/kinhydronelektrode.....	0,05	5,50	-0,035 + 0,015X	0,397	2,1*)

\*) P < 0,05    \*\*) P < 0,01    \*\*\*) P < 0,001

Tabel 2. Regression og korrelation mellem analysemetoder til bestemmelse af pH  
Variabelbetegnelser

1 = pH, KCl/kinhydronelektrode  
2 = pH, CaCl<sub>2</sub>/glaselektrode  
3 = pH, CaCl<sub>2</sub>/kinhydronelektrode

4 = pH, H<sub>2</sub>O/glaselektrode  
5 = pH, H<sub>2</sub>O/kinhydronelektrode

Lerjord (396 prøver)	Y-middel	X-middel	Regressionsligning	r	t-værdi
			Y = A + BX		
1 og 2.....	6,01	6,25	-0,482 + 1,039X	0,993	6,5***)
1 og 3.....	6,01	6,17	-0,529 + 1,060X	0,996	12,3***)
1 og 4.....	6,01	6,71	-1,704 + 1,149X	0,989	19,4***)
1 og 5.....	6,01	6,68	-2,214 + 1,231X	0,990	31,6***)
2 og 3.....	6,25	6,17	-0,013 + 1,015X	0,997	4,0***)
2 og 4.....	6,25	6,71	-1,134 + 1,100X	0,990	14,2***)
2 og 5.....	6,25	6,68	-1,619 + 1,177X	0,991	26,3***)
3 og 4.....	6,17	6,71	-1,079 + 1,079X	0,989	11,2***)
3 og 5.....	6,17	6,68	-1,573 + 1,158X	0,993	26,5***)
4 og 5.....	6,71	6,68	-0,394 + 1,063X	0,994	13,0***)
<i>Sandjord (600 prøver)</i>					
1 og 2.....	5,27	5,46	-0,518 + 1,059X	0,994	13,0***)
1 og 3.....	5,27	5,39	-0,456 + 1,062X	0,997	17,9***)
1 og 4.....	5,27	6,01	-1,566 + 1,137X	0,987	19,9***)
1 og 5.....	5,27	6,02	-1,918 + 1,193X	0,990	31,8***)
2 og 3.....	5,46	5,39	0,086 + 0,998X	0,997	0,8
2 og 4.....	5,46	6,01	-0,948 + 1,066X	0,986	10,0***)
2 og 5.....	5,46	6,02	-1,276 + 1,119X	0,989	19,8***)
3 og 4.....	5,39	6,01	-1,021 + 1,066X	0,987	10,1***)
3 og 5.....	5,39	6,02	-1,356 + 1,120X	0,990	21,4***)
4 og 5.....	6,01	6,02	-0,258 + 1,041X	0,995	10,7***)
<i>Humusjord (26 prøver)</i>					
1 og 2.....	4,84	5,11	-0,409 + 1,026X	0,997	1,3
1 og 3.....	4,84	5,07	-0,358 + 1,026X	0,998	1,7
1 og 4.....	4,84	5,47	-0,988 + 1,065X	0,996	2,9**)
1 og 5.....	4,84	5,50	-1,079 + 1,077X	0,996	3,6**)
2 og 3.....	5,11	5,07	0,060 + 0,998X	0,999	0,2
2 og 4.....	5,11	5,47	-0,546 + 1,034X	0,996	1,6
2 og 5.....	5,11	5,50	-0,631 + 1,045X	0,996	2,1*)
3 og 4.....	5,07	5,47	-0,607 + 1,037X	0,997	1,9
3 og 5.....	5,07	5,50	-0,689 + 1,047X	0,996	2,1*)
4 og 5.....	5,47	5,50	-0,070 + 1,008X	0,998	0,5

Ved beregning af materialet undersøgtes først fordelingen af differenserne mellem fællesanalyserne for hver af de 5 pH-metoder ved forskellige jordtyper og pH-intervaller; resultaterne heraf ses i tabel 1. Differensernes størrelse er et mål for reproducerbarheden af en metodes resultater og som sådan et betydningsfuldt kriterium for metodens praktiske anvendelighed, men de siger naturligvis intet om, hvorvidt den ene metode er mere »rigtig« end de øvrige.

Undersøgelserne blev foretaget ved at beregne den lineære regression mellem fællesanalysernes numeriske differens og gennemsnitstallene af fællesanalyserne, og endvidere blev det ved hjælp af t-værdierne undersøgt, om liniens hældningskoefficient afveg fra 0. For alle pH-metoder fandtes, at differensernes afhængighed af pH-værdien var mest udtalt for sandjord, med signifikante t-værdier over hele området. Lidt mindre var afhængigheden i lerjord og i de fleste tilfælde var der ingen signifikant afhængighed i det i øvrigt ret fåtallige materiale af humusjorder. Prøverne målt i 0,01-m  $\text{CaCl}_2$  viste overalt den mindste afhængighed mellem differensernes størrelse og pH-værdien. Resultaterne er i god overensstemmelse med erfaringerne fra almindelig laboratoriepraksis som viser, at reproducerbarheden aftager med stigende pH-værdi og er bedre ved måling i 1-m KCl end i  $\text{H}_2\text{O}$ . Ligeledes viser resultater af tidligere undersøgelser over analysenøjagtigheden (Henriksen, 1952), at reproducerbarheden af  $R_t$  er bedre jo lavere tallet er.

Ved vurderingen af resultaterne i tabel 1 må det endvidere tages i betragtning, at det for alle de prøvede metoder gælder, at differenserne aftager med aftagende pH-værdi. Da måling i KCl- og  $\text{CaCl}_2$ -opløsning giver lavere pH-værdier end ved måling i  $\text{H}_2\text{O}$  vil reproducerbarheden for samme jordprøve alene af denne grund blive bedst med saltopløsninger. Men også ved samme målte pH-værdi var reproducerbarheden bedst med saltopløsninger, omend forskellen var mindre på grund af de voksende differenser med stigende pH-værdi. Dette skyldes antagelig den variable suspensionseffekt ved måling i  $\text{H}_2\text{O}$ , som er omtalt tidligere.

I tabel 2 er anført regressionsligninger, korrela-

tionskoefficienter ( $r$ ) og t-test på hældningskoefficientens afvigelse fra 1,0 for alle mulige par af de undersøgte 5 metoder til pH-målinger og de tre jordtyper. De viser alle en stærk korrelation mellem metoderne og for mineraljordernes vedkommende i næsten alle tilfælde en regressionskoefficient større end 1,0, hvilket vil sige, at forskellen mellem metoderne aftager jo større den målte pH-værdi er. For alle jorder gav pH ( $\text{CaCl}_2$ ) målt med kinhydron- og glaselektrode parallelt løbende resultater over hele området.

Tabel 3 er beregnet på grundlag af regressionsligningerne mellem de 5 metoder. Den viser for hver af de tre jordtyper, hvilken addend der skal benyttes for at sammenholde den med den aktuelle metode, som er anført yderst til venstre. Sammenligningen mellem pH (KCl) og pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) med kinhydronelektrode giver praktisk taget samme addender, som Frederiksen og Lundager Jensen (1966) fandt i 57.000 jordprøver målt ved Hedeselskabets laboratorium.

Glaselektroden har givet pH-værdier ca. 0,1 enhed højere end kinhydronelektroden for ler- og humusjorder målt i  $\text{CaCl}_2$ -opløsning. Ved måling af pH i mineraljorder i vand har kinhydronelektroden givet værdier 0,1 enhed højere end glaselektroden ved lavt pH, medens forholdet var omvendt ved højt pH.

I tabel 3 er det især differenserne mellem pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) og pH (KCl) som har interesse. Ved vurderingen af disse må tages i betragtning, at der blev benyttet en forholdsvis kort henstandstid - 1 time - mellem tilsætning af vædsken og pH-målingerne, idet der kan opløses ca. 6 gange så meget  $\text{CaCO}_3$  i 1-m KCl som i destilleret vand, og mere jo længere kontakttiden er. Med det benyttede jordvædskeforhold kan der maksimalt i en 1-m KCl-opløsning opløses en kalkmængde svarende til ca. 500 kg  $\text{CaCO}_3$  i pløjelaget, og man må ved måling i en sådan opløsning derfor regne med at kunne få værdier, som er op til 0,5 enheder for »høje«, såfremt jorden indeholder  $\text{CaCO}_3$  og kontakttiden er tilstrækkelig lang. Man bør derfor nok foretrække en forholdsvis kort henstandstid ved måling i KCl-opløsning.

Såvel Hedeselskabets undersøgelse som den ovenfor omtalte er stort set kun baserede på jord

Tabel 3. Sammenligning mellem metoder til bestemmelse af pH i jord

	pH, CaCl <sub>2</sub> /glas- elektrode			pH, CaCl <sub>2</sub> /kin- hydronelektrode			pH, H <sub>2</sub> O/glas- elektrode			pH, H <sub>2</sub> O/kin- hydronelektrode			
	L	S	H	L	S	H	L	S	H	L	S	H	
pH, KCl/ kinhydrone- elektrode	4,0-4,9	+0,3	+0,2	+0,3	+0,2	+0,2	+0,2	+0,9	+0,8	+0,7	+1,0	+0,9	+0,7
	5,0-5,9	+0,3	+0,2	+0,3	+0,2	+0,1	+0,2	+0,8	+0,7	+0,6	+0,8	+0,7	+0,6
	6,0-6,9	+0,2	+0,2	+0,2	+0,1	+0,1	+0,2	+0,6	+0,6	+0,5	+0,6	+0,6	+0,5
	7,0-7,9	+0,2	+0,1	+0,2	+0,1	0,0	+0,2	+0,5	+0,5	+0,5	+0,4	+0,4	+0,5
pH, CaCl <sub>2</sub> /glaselektrode	4,0-4,9				-0,1	0,0	-0,1	+0,6	+0,6	+0,4	+0,7	+0,7	+0,4
	5,0-5,9				-0,1	-0,1	-0,1	+0,5	+0,5	+0,3	+0,5	+0,5	+0,3
	6,0-6,9				-0,1	0,0	0,0	+0,4	+0,5	+0,3	+0,4	+0,5	+0,3
	7,0-7,9				-0,1	-0,1	0,0	+0,3	+0,4	+0,3	+0,2	+0,3	+0,3
pH, CaCl <sub>2</sub> /kinhydronelektrode	4,0-4,9							+0,7	+0,6	+0,5	+0,8	+0,7	+0,5
	5,0-5,9							+0,6	+0,6	+0,4	+0,6	+0,6	+0,4
	6,0-6,9							+0,5	+0,5	+0,3	+0,5	+0,5	+0,3
	7,0-7,9							+0,4	+0,5	+0,3	+0,3	+0,4	+0,3
pH, H <sub>2</sub> O/glaselektrode	4,0-4,9										+0,1	+0,1	0,0
	5,0-5,9										0,0	0,0	0,0
	6,0-6,9										0,0	0,0	0,0
	7,0-7,9										-0,1	-0,1	0,0

L = Lerjord  
S = Sandjord  
H = Humusjord

prøver fra et enkelt år. Adskilligt tyder imidlertid på, at der er en ikke ubetydelig årsvariation i differenserne mellem pH (H<sub>2</sub>O) og pH (KCl), således at den er større i nedbørsrige år på grund af et lavere indhold af salte og CO<sub>2</sub> i jordvæsken. Ved anvendelse af pH (KCl) plus en addend kan man forsøge at ekstrapolere til en værdi, der nogenlunde svarer til pH (H<sub>2</sub>O) af jorden i »salfrik« tilstand. Ønsker man imidlertid at ekstrapolere til et eller andet gennemsnitssaltindhold, som bl.a. afhænger af gødskning, årstid, år og pH-værdi bliver addenden meget usikker.

Såfremt man vil gå over til at foretage pH-målingen i en saltopløsning og opgive resultaterne uden korrektion, må man foretrække 0,01-m CaCl<sub>2</sub> fremfor 1-m KCl, idet der i førstnævnte næsten intet CaCO<sub>3</sub> opløses på grund af den fælles kation. Endvidere er pH-målingerne i CaCl<sub>2</sub>-opløsning betydelig mindre afhængig af ændringer i jord-vædskeforhold end i 1-m KCl, hvilket navnlig kan have betydning ved rutineanalyser, hvor jorden ikke afvejes. En ulempe ved en eventuel overgang til pH (CaCl<sub>2</sub>) er, at værdierne ligger ca. 0,5 enheder lavere end pH (H<sub>2</sub>O) ved et

jord-vædskeforhold på 1:2,5. Til gengæld svarer pH (CaCl<sub>2</sub>) omtrent til »markværdien« af pH (H<sub>2</sub>O), dvs. i jord med ca. 25 pct. vand, og reproducerbarheden er fuldt på højde med pH (KCl) og dermed bedre end for pH (H<sub>2</sub>O).

## 2. Fosforbestemmelser

Af samtlige laboratoriemetoder til karakterisering af jordens indhold af »tilgængelige« plantenæringsstoffer har metoder til bestemmelse af fosfor været genstand for langt det største antal undersøgelser. Disse har resulteret i en lang række forslag om midler og metoder til ekstraktion af fosfor fra jord, varierende fra vand, over neutralsaltopløsninger, stødpudeopløsninger og ionbyttere til fortyndede organiske og uorganiske syrer. Af andre laboratoriemetoder til vurdering af jordens fosfattilstand kan nævnes biologiske metoder, elektrodialyse og isotopfortyndingsanalyser, men ingen af disse er dog anvendelige som rutinemetoder.

Det betydelige forskningsarbejde, som således er udført, afspejler vanskelighederne ved at fremstille et ettsudtryk for jordens fosforindhold,

der på tilfredsstillende måde stemmer overens med dyrkningsforsøgenes resultater. Omend der er gjort fremskridt i så henseende må det dog erkendes, at langt den overvejende del af de anvendelige metoder til rutinebestemmelser af fosfor i jord er rent empiriske, og at det vil være vanskeligt at nå ud over dette stadium.

Det skyldes i første række, at specielt fosfors bindingsforhold i jord er meget kompliceret. Som eksempel herpå kan nævnes, at der i modelforsøg med tilførsel af Ca-, Mg- og K-fosfat har kunnet identificeres 30 forskellige fosfater som mellemprodukter ved gødningsfosfaternes omsætning i jorden (Schachtschabel, 1967). Hertil kommer, at jordens pH-værdi bestemmer, hvilke fosfater der fortrinsvis dannes. Ved tilførsel af fosfor til sure jorder vil der således overvejende dannes aluminium- og ferrifosfater, medens dannelsen af calciumfosfater vil være overvejende i alkaliske jorder, i særlig grad hvis der er calciumcarbonat tilstede. I jorder mellem yderpunkter af sur og alkalisk reaktion dannes aluminium-, jern- og calciumfosfater i vekslende indbyrdes mængdeforhold. Tilgængeligheden af disse fosfater og deres mellemprodukter varierer betydeligt, ikke alene efter fosfaternes art, men også efter deres alder og jordens pH.

Efter ekstraktionsmidlets art og styrke samt de valgte ekstraktionsbetingelser opløses en større eller mindre del af jordens indhold af de forskellige fosfater, som for at metoden kan være brugbar enten må svare til den »plantetilgængelige« del eller - hvad der er lige så godt - være nøje korreleret med denne. En metode, hvorved der opløses en relativt stor fosformængde kan derfor

være lige så god som en, der kun opløser små fosformængder, blot forannævnte krav er opfyldt. Foruden bedst mulig korrelation mellem laboratoriemetodens resultater og udslaget for fosfortilførsel i dyrkningsforsøg må man tillige kræve, at analysemetoden er enkel og dertil billig at anvende.

Den siden 1948 anvendte svovlsyremetode til bestemmelse af jordens fosforindhold må siges at opfylde disse krav på en tilfredsstillende måde for langt de fleste jorders vedkommende. Men som tidligere nævnt, ville det, rent analyseteknisk, være en yderligere forenkling, om man kunne bestemme såvel fosfor som kalium i samme ekstrakt, sådan som tilfældet er ved AL-metoden (Egnér et al., 1960). Da såvel fosforsyre- som kaliumtallene er stærkt indarbejdede i praksis, må en eventuel overgang til AL-metoden imidlertid forudsætte en stærk korrelation mellem resultaterne af sidstnævnte metode og de hidtil benyttede metoder, eller en klart bedre korrelation med dyrkningsforsøgenes resultater for AL-metodens vedkommende. De her foretagne undersøgelser kan kun oplyse, om førstnævnte forudsætning for et eventuelt metodeskifte er tilstede, idet de ikke omfatter prøver fra dyrkningsforsøg med tilførsel af fosfor- eller kaligødning.

Ved bearbejdningen af det foreliggende analysemateriale er der først foretaget en beregning af den lineære regression mellem fællesanalysernes numeriske differenser og gennemsnittene af fællesanalyserne. Resultaterne af disse beregninger samt de fundne middeldifferenser for de to metoder ved de forskellige jordtyper, er vist i tabel 4.

Tabel 4. Regression og korrelation mellem fællesanalyser af fosfor i jord efter to metoder

		Middeldiff.	Gns.	Regressionsligning	r	t-værdi
		Y	X	$Y = A + BX$		
Lerjord	Ft	0,44	9,00	$0,041 + 0,044 X$	0,539	12,7***)
	P-AL	0,59	9,51	$0,130 + 0,048 X$	0,468	10,5***)
Sandjord	Ft	0,34	6,47	$0,107 + 0,037 X$	0,438	11,9***)
	P-AL	0,55	7,54	$0,000 + 0,073 X$	0,568	16,9***)
Humusjord	Ft	0,32	7,48	$-0,027 + 0,046 X$	0,543	3,2**)
	P-AL	0,39	6,19	$0,204 + 0,030 X$	0,319	1,7



Reproducerbarheden af Ft-bestemmelserne er bedre end af P-AL-bestemmelserne, idet ikke alene den numeriske, men også den procentiske middeldifferens mellem fællesanalyserne er størst for P-AL-bestemmelsernes vedkommende. Dette var også at vente, idet ammoniumlaktatekstrakternes fosforkoncentration gennemsnitligt kun udgør ca. 37 pct. af svovlsyreekstrakternes, og samme ekstraktmængde og kolorimetrisk analysemetode er anvendt ved begge bestemmelser. Overensstemmende hermed aftager den procentiske afvigelse mellem fællesanalyserne af P-AL signifikant med stigende fosforindhold på både ler- og sandjord, hvorimod der kun er en svag, ikke signifikant, tendens til, at det samme gør sig gældende ved bestemmelsen af Ft i lerjorder. For sandjorder, hvor fosforniveauet er en del lavere, aftager de procentiske afvigelser mellem fællesanalyserne derimod signifikant med stigende Ft. Enkeltresultaterne spredes dog ret meget, hvilket afspejler sig i de relativt lave korrelationskoefficienter.

Af en tidligere undersøgelse over analysenøjagtigheden ved bestemmelse af Ft (Henriksen, 1952) fremgår et lignende forhold, idet den relative afvigelse mellem fællesanalyserne halveres fra gruppen med  $Ft < 2,0$  til gruppen med  $Ft > 10,0$ . Middeldifferensen i pct. af fosforsyretallet fandtes kun ubetydeligt højere i daværende undersøgelser end i nærværende (5,4 pct. mod 5,0 pct.) til trods for, at sidstnævnte fællesbestemmelser er søgt udført under så nær ideelle betingelser som muligt (parallelle fællesanalyser), medens førstnævnte er resultater af interne kontrolanalyser mellem laboratorierne i Lyngby og Vejle.

Ft, og på sandjorderne, hvor niveauet er lavere, en hel enhed (16 pct.) over. På humusjorderne ligger P-AL derimod mere end én enhed under Ft, og korrelationen mellem de to metoder er på denne jordtype meget ringere. I betragtning af, at der er sammenlignet to ekstraktionsmidler af vidt forskellig karakter, må korrelationen mellem metoderne for mineraljordernes vedkommende derimod karakteriseres som høj.

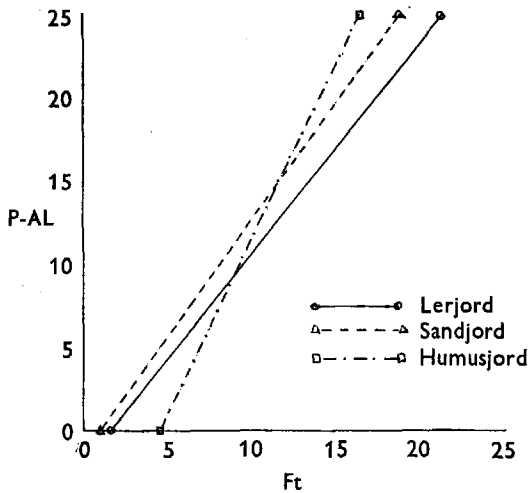
Regressionskoefficienterne viser, at en forøgelse af P-AL med 1,0 svarer til en forøgelse af Ft med 0,79 på lerjorder, 0,71 på sandjorder og 0,47 på humusjorder, eller med andre ord at forskellen mellem den opløste fosformængde ved ekstraktion med svovlsyre og ammoniumlaktat aftager med stigende fosforindhold i jorden. Samtidig ses, at man ved  $P-AL = 0$  finder fosforsyretal på henholdsvis 1,5, 1,1 og 4,6 i de tre jordtyper. Disse resultater viser, at der navnlig i fosforfattige humusjorder findes en relativt betydelig fosformængde, som ikke opløses af ammoniumlaktat men yderligere, at opløseligheden stiger stærkere ved højere fosforindhold i humusjorder end tilfældet er for sandjordernes og navnlig lerjordernes vedkommende. Det kunne således tyde på, at fosfor er hårdt bundet i fosforfattige humusjorder men relativt løst bundet i jorder af middel til højt fosforindhold. Endvidere ses, at fosfor er hårdere bundet i lerjorder end i sandjorder, men det skal understreges, at de her dragne slutninger kun er baseret på forholdet mellem opløseligheden i to ekstraktionsmidler og således ikke uden videre kan anvendes som kriterium for de pågældende jordtypers evne til at stille fosfor til rådighed for

Tabel 5. Regression og korrelation mellem svovlsyremetoden (Ft) og AL-metoden (P-AL) til bestemmelse af fosfor i jord

	Antal jorder	Gns.		Regressionsligning $Y = A + BX$	r	t-værdi
		Ft Y	P-AL X			
Lerjord. . .	396	9,00	9,51	$1,530 + 0,785 X$	0,856	1,372
Sandjord. .	600	6,47	7,54	$1,141 + 0,706 X$	0,869	3,677***)
Humusjord	26	7,48	6,19	$4,551 + 0,473 X$	0,407	0,657

Tabel 5 viser resultater af regressions- og korrelationsberegninger mellem de to metoder til fosforbestemmelse i jord. På lerjorderne ligger P-AL som gennemsnit en halv enhed (ca. 6 pct.) over

planterne. De foran omtalte forhold fremgår iøvrigt tydeligere af figur 1, hvor de af ligningerne beregnede regressionslinier for de tre jordtyper er indtegnede.



pH sker en vis stigning i jordens fosforindhold, hvilket virker forstærkende på »gangen« i kvotienterne, jævnfør regressionsligningerne i tabel 5 og figur 1. Men selv med dette forhold taget i betragtning er P-AL/Ft-kvotientens afhængighed af jordens kalktilstand signifikant på begge jordtyper.

De i det foregående omtalte resultater er i øvrigt i god overensstemmelse med, hvad der er fundet ved tidligere undersøgelser. Ved analyse af 34 jorder fandt Andersen og Mogensen (1962) således følgende gennemsnitsresultater:

	Ft	P-AL	
14 lerjorder . . . . .	10,48	9,92	
20 sandjorder . . . . .	5,28	5,47	
Alle 34 jorder . . . . .	7,38	7,30	$r = 0,843$

Tabel 6. Kalktilstandens indflydelse på den relative opløselighed af jordens fosforindhold i 0,2-n svovlsyre og ammoniumlaktat

pH(KCl)	Antal	Sandjord, gns.			Lerjord, gns.			
		Ft	P-AL	P-AL/Ft	Antal	Ft	P-AL	P-AL/Ft
<4,00	38	4,47	4,44	0,99	11	21,75	18,86	0,87
4,00-4,49	164	5,12	5,23	1,02	39	7,66	7,05	0,92
4,50-4,99	95	5,81	5,87	1,01	34	6,22	5,69	0,91
5,00-5,49	81	6,54	7,17	1,10	46	7,75	7,13	0,92
5,50-5,99	62	6,78	8,06	1,19	39	7,21	7,26	1,01
6,00-6,49	57	9,33	12,24	1,31	76	7,74	9,71	1,21
6,50-6,99	54	7,57	10,93	1,44	76	9,90	12,50	1,26
> 6,99	49	8,53	11,48	1,35	75	11,06	10,49	1,01
Gns.:	600	6,47	7,54	1,17	396	9,00	9,51	1,06

Foruden jordtypen spiller også jordens kalktilstand en rolle for den relative opløselighed af jordens fosforindhold i de to ekstraktionsmidler. Dette fremgår af tabel 6, som viser de gennemsnitlige fosforsyre- og P-AL-tal samt forholdet mellem disse i de forskellige pH (KCl)-grupper af ler- og sandjorder. Tendensen er den samme for begge jordtyper, nemlig jævnt stigende kvotient af P-AL/Ft op igennem grupperne til maximum nås i gruppen pH (KCl) 6,50 til 6,99, svarende til Rt 7,4 til 7,9, hvorefter der indtræder et mindre fald for sandjordernes og et stærkt fald for lerjordernes vedkommende. Ved vurderingen af kvotienten må dog - ialtfald for sandjordernes vedkommende - bemærkes, at der samtidig med stigende

Resultater af en lignende undersøgelse af 58 finske jorder (Barkoff og Ohlander, 1967) er vist nedenstående:

	Gns. mg P/100 g jord			
	Antal	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	P-AL	r
Finsand- og lerjorder . . . . .	21	26,9	8,1	0,88
Morænejorder . . . . .	20	69,8	24,5	0,99
Humusjorder . . . . .	17	29,0	5,6	0,74

Ved sammenligning med resultaterne af de undersøgte danske jorder må tages i betragtning, at enheden af Ft er 3 mg P pr. 100 g jord. Ligeledes skal det bemærkes, at de finske undersøgelser er foretaget under anvendelse af en lidt anden meto- dik, idet jord-vædskeforholdet ved svovlsyreeks-

traktionen kun var 1:50 (mod her 1:25) ligesom der ekstraheredes i 4 timer med AL-opløsning (mod her 1½ time). Begge disse ændringer i metodik medfører, at der går mere fosfor i opløsning, og det er derfor sandsynligt, at det i højere grad er resultaternes niveau end forholdet mellem metoderne, der forskydes.

### 3. Kaliumbestemmelser

Selv om der er en jævn overgang mellem de forskellige kaliumfraktioner i jord fra vandopløseligt over adsorberet (ombytteligt) til absorberet og gitterbundet kalium rummer bestemmelsen af jordens »tilgængelige« indhold heraf kun et fåtal af problemer i sammenligning med fosfor. Almindeligvis bestemmes kun indholdet af de to førstnævnte fraktioner, som under ét benævnes den ombyttelige fraktion, men som nævnt udgør denne ikke en eksakt defineret fraktion af jordens kaliumindhold, idet den vil afhænge af ekstraktionsbetingelserne, taget i videste forstand, herunder også den fortrængende kations art.

Her i landet er jordens indhold af ombytteligt kalium defineret som den mængde, der fortrænges af en 0,5-m neutral ammoniumacetatopløsning ved jord-vædskeforhold 1:10 og ca. 1 døgn kontaktid. Resultatet udtrykkes som kaliumtallet, Kt, hvis enhed svarer til 1 mg kalium pr. 100 g jord. I det følgende omtales resultaterne af sammenligningerne mellem denne metode og ekstraktion med AL-opløsning.

ning af, at jord-vædskeforholdet kun er 1:20 ved AL-ekstraktionen mod 1:10 ved ammoniumacetatekstraktionen. De udbyttede kaliummængder er lige store efter begge metoder, og heraf følger, at kaliumkoncentrationen kun er halvt så stor i AL-ekstrakten som i ammoniumacetatekstrakten. Samtidig kunne det forventes, at det tillige ville være vanskeligere at få reproducerbare resultater efter afvejning af 5 g jord end af den dobbelte mængde. Vurderet efter reproducerbarhed er de to metoder til kaliumbestemmelse således lige velegnede.

I et tidligere arbejde (Henriksen, 1952) er meddelt resultater af undersøgelser over analysenøjagtigheden ved bestemmelse af kaliumtal efter den dengang anvendte tilskudsmetode, udarbejdet af Damsgaard-Sørensen (1942). Middeldifferensen mellem fællesanalyserne fandtes til 11,2 pct. af det gennemsnitlige kaliumtal, varierende fra 23,9 pct. ved lave til 8,8 pct. ved høje kaliumtal. I nærværende undersøgelse andrager middeldifferenserne mellem fællesanalyserne kun godt 3 pct., og der er således tale om en væsentlig forbedring af kaliumtallenes reproducerbarhed. Uagtet, at nærværende undersøgelse er baseret på fællesanalyser i samme laboratorium, medens den ovenfor omtalte var udført på resultater af kontrolanalyser mellem laboratorierne i Lyngby og Vejle, må den overvejende del af forbedringen i reproducerbarhed tilskrives indførelsen af den flammefotometriske teknik til bestemmelse af kalium.

Tabel 7. Regression og korrelation mellem fællesanalyser af kalium i jord efter to metoder

		Middeldiff.		Gns. X	Regressionsligning		r	t-værdi
		Y	X		Y = A + BX			
Lerjord	Kt	0,35	11,16	0,070 + 0,025 X	0,436	9,619***)		
	K-AL	0,37	11,36	0,086 + 0,025 X	0,411	8,937***)		
Sandjord	Kt	0,31	9,48	0,071 + 0,025 X	0,473	13,122***)		
	K-AL	0,31	9,68	0,098 + 0,022 X	0,427	11,563***)		
Humusjord	Kt	0,62	16,61	0,041 + 0,035 X	0,466	2,582*)		
	K-AL	0,50	16,73	0,188 + 0,019 X	0,385	2,042		

Tabel 7 viser regression og korrelation mellem fællesanalyser efter de to metoder. Hovedindtrykket af resultaterne må blive, at analysesikkerheden er meget høj og lige god efter begge metoder, hvilket må forekomme overraskende i betragt-

Tabel 8 viser resultaterne af regressionsberegninger mellem de to metoder. For alle tre jordtypers vedkommende er korrelationerne overordentlig høje og de udbyttede kaliummængder af samme størrelse, dog med en gennemgående ten-

Tabel 8. Regression og korrelation mellem ammoniumacetatmetoden (Kt) og AL-metoden (K-AL) til bestemmelse af kalium i jord

	Antal jorder	Gns.		Regressionsligning $Y = A + BX$	r	t-værdi
		Kt Y	K-AL X			
Lerjord. . . .	396	11,16	11,36	$-0,062 + 0,988 X$	0,997	0,552
Sandjord. . .	600	9,48	9,68	$-0,068 + 0,986 X$	0,997	0,757
Humusjord	26	16,61	16,73	$0,263 + 0,977 X$	0,997	0,186

dens til, at K-AL ligger 0,1-0,2 enheder (svarende til 1-2 pct.) højere end Kt. Regressionskoefficienterne har alle en svag tendens til at ligge under 1,0, hvilket vil sige, at metodernes resultater fjerner sig des mere fra hinanden jo højere jordens kaliumindhold er. Det er dog som nævnt kun lidt det drejer sig om; ved K-AL 10 og 20 på lerjorder vil de beregnede Kt-værdier således være henholdsvis 9,82 og 19,70. Det kan derfor konkluderes, at de to metoder til kaliumbestemmelse fuldtud kan erstatte hinanden.

### Diskussion og oversigt

#### Sammenlignende reaktionstalsbestemmelser.

Blandt de talrige faktorer der direkte eller indirekte påvirker jordens kemiske, fysiske og biologiske egenskaber, spiller jordreaktionen en fremtrædende rolle. Ved den aktuelle aciditet, der kun udgør en ringe brøkdelen af den potentielle eller totalaciditeten forstås jordens evne til at afgive brintioner til jordvædsken (eller rettere protoner  $H^+$ , der med jordvædskens vandmolekyler danner hydroxoniumioner  $H_3O^+$ ). Denne evne og den deraf resulterende brintionkoncentration udtrykt ved pH afhænger dog af en lang række faktorer der dels er knyttet til ombytningskompleksets sammensætning og natur og dels er af ydre oprindelse. Jordvædsken pH vil derfor variere med ændringer i sådanne ydre faktorer som f.eks. vandmætningsgraden og de relativt store omend absolut set små årstidsændringer i jordens indhold af salte og kuldioxid. Selv ved den meget betydelige fortynding af jordvædsken, som er teknisk nødvendig for pH-målingen, kan det varierende salt- og  $CO_2$ -indhold påvirke måleresultatet kendeligt, ifl. Tovborg Jensen (1933) med 0,3-0,5 pH-enheder i årets løb.

Denne årstidsvariation forsvinder og måleresul-

taternes reproducerbarhed forbedres, når man erstatter  $H_2O$  med en saltopløsning som opslemningsmiddel. Dette beror på, at den først tilsatte (lille) mængde salt i opslemningsvædsken har den relativt langt stærkeste virkning i retning af forøget brintionkoncentration i systemet. Ved tilsætning af en tilstrækkelig stor saltmængde vil virkningen af jordens varierende saltindhold helt kunne elimineres, men man får da en pH-værdi, der mere eller mindre fjerner sig fra »markværdien« opfattet som jordvædsken pH under naturbetingelser. Da pH-måling i vandig suspension med videre forhold mellem jord og vædske giver højere værdier, er pH ( $H_2O$ ) altså heller ikke noget korrekt udtryk for »markværdien«, omend nok bedre korreleret med denne end resultaterne af måling i en saltopløsning. Begge metoder har hver deres fordele og mangler, og hvadenten man vælger den ene eller den anden metode, kan valget forsvares. For praktiske formål må det dog foretrækkes, at den valgte metodes resultater ikke alene er de bedst reproducerbare, men tillige uafhængige af årstiden for prøveudtagningen; af disse grunde må saltopløsningen anses for bedre egnet som opslemningsmiddel.

I denne forbindelse må man erindre, at som vejledningsanalyse er pH-bestemmelsernes værdi baseret på deres sammenhæng med udbyttetallene i kalkningsforsøg. Korrelationen mellem pH-værdier målt i 1-m kaliumchlorid (pH (KCl)) og i 0,01-m calciumchlorid (pH (CaCl<sub>2</sub>)) er overordentlig høj i samtlige jordtyper (ler-, sand- og humusjord, sml. tabel 2), og af denne grund bliver valget mellem de to metoder af mindre væsentlig betydning. Der bliver kun tale om en forskydning i talværdierne for de i øvrigt ret vide klassegrænser, der efter markforsøg kan betragtes som de gunstigste pH-områder for de forskellige jordtyper. Bestemmelse af pH (CaCl<sub>2</sub>) rummer dog visse teo-

retiske og praktiske fordele og bør derfor gives fortrinnet ved et eventuelt metodeskifte.

Den i dag foreskrevne metode til bestemmelse af jordreaktionen er måling af pH (KCl), hvortil adderes 0,9 til angivelse af reaktionstallet (Rt), der definitions-mæssigt skulle være pH i en opløsning af jord i destilleret vand i forholdet 1:2,5. I overensstemmelse med Frederiksen og Lundager Jensen (1966) viser nærværende undersøgelse, at middeldifferensen mellem pH ( $H_2O$ ) og pH (KCl) er formindsket i løbet af 10 år siden en lignende undersøgelse sidste gang fandt sted\*, og at addenden 0,9 nu kun er korrekt for kalktrængende sandjorder. Med uændret addend betyder formindskelsen, at Rt-værdierne nu findes 0,1-0,2 enheder »for høje«. Hermed må addenden altså formindskes, hvis den hidtidige definition af reaktionstallet skal opretholdes. I praksis betyder »fejlen« på 0,1-0,2 enheder næppe en tilsvarende skjult kalktrang, idet kravet til kalktilstand aftager med jordens stigende gødningskraft, og netop denne har medført det højere saltindhold, der er den væsentligste årsag til den formindskede differens mellem pH ( $H_2O$ ) og pH (KCl). Denne differens afhænger af jordens basemætningsgrad og aftager med stigende værdier heraf, som vist af Frederiksen og Lundager Jensen (1966) såvel som i nærværende undersøgelse. Det er imidlertid et spørgsmål, om man af den grund skal gå over til at anvende aftrappede addender; en sådan udvej ville øge usikkerheden ved beregningen af Rt uden at løse problemet om at finde en almengyldig formel for beregning af pH ( $H_2O$ ), når pH (KCl) er kendt. Overgang til de simple pH (KCl)- og pH ( $CaCl_2$ )-værdier ville ganske vist være det mest rationelle, men ville støde på den praktiske vanskelighed, at hele det tilvante reaktionsniveau radikalt ville ændres.

I målingerne af såvel pH ( $H_2O$ ) som pH ( $CaCl_2$ ) med glaselektrode og med kinhydronelektrode er der fundet visse systematiske afvigelse, som dog ikke er større, end at de to elektrodetyper kan anvendes alternativt i rutineanalyser.

\* Ikke-publicerede data samlede ved Statens Planteavlslaboratorium 1957.

*Sammenlignende fosforbestemmelser.* - Bestemmelser af jordens indhold af fosfor (i alle tilfælde som fosfation) efter den nu anvendte svovlsyremetode (Ft) og ammoniumlaktatmetoden (P-AL) viser god korrelation for ler- og sandjorder; heraf kan sluttes, at fosforets bindingsforhold udtrykt ved kvotienten mellem de to metoders resultater ikke varierer stærkt i almindelige dyrkede mineraljorder. Den tilsvarende korrelation for humusjorder er derimod meget ringe.

Efter svovlsyremetoden opløses gennemsnitligt ca. 3 gange så meget fosfor som efter AL-metoden, hvorfor de tilsvarende gennemsnitstal for Ft og P-AL får omtrent samme numeriske værdi, idet deres enheder er henholdsvis 3 og 1 mg P pr. 100 g jord. Regressionsberegninger viser imidlertid, at AL-metoden vurderer de fosforfattige jorders fosfortilstand endnu lavere end svovlsyremetoden, medens det omvendte er tilfældet for de fosforrige jorder; dette gælder i udpræget grad for humusjorderne. Endvidere vurderer AL-metoden generelt lerjordernes fosforindhold lavere end svovlsyremetoden. Den endelige konklusion må blive, at de to metoder ikke kan erstatte hinanden, og hertil kommer, at svovlsyremetodens resultater er de bedst reproducerbare.

Foruden jordtypen spiller også kalktilstanden en rolle for den relative opløselighed af jordfosfor i de to ekstraktionsmidler. Kvotienten P-AL/Ft stiger jævnt med stigende pH indtil pH (KCl)-gruppen 6,50-6,99 hvor maximum nås og hvorefter der indtræder et fald. I betragtning af, at efter svovlsyremetoden opløses langt den overvejende part af jordens uorganiske fosfor, afspejler forløbet af kurverne for de ovennævnte kvotienter ret nøje, hvad man skulle vente ud fra kendskabet til kalktilstandens indflydelse på jordfosforets opløselighed. Hvorvidt P-AL er bedre egnet end Ft til at karakterisere jordens fosfortilstand kan dog ikke afgøres på grundlag af forholdet mellem opløseligheden i de to ekstraktionsmidler, men kun ud fra sammenligning med resultater af dyrkningsforsøg med tilførsel af fosforsyre-gødning. I fortsættelse af nærværende arbejde vil en sådan undersøgelse blive foretaget i det stadig eksisterende materiale af jordprøver fra de flerårige flyttelige fosforsyre-forsøg. Markforsøgenes resulta-

ter må dog ved en sådan undersøgelse vise en afgjort bedre korrelation med AL-metodens end med svovlsyremetodens resultater, førend spørgsmålet om et eventuelt metodeskifte kan blive aktuelt, og desuden må andre fosforbestemmelsesmetoder afprøves.

*Sammenlignende kaliumbestemmelser.* - En sådan sammenligning mellem bestemmelser af jordens kaliumtilstand efter ammoniumacetatmetoden (Kt) og AL-metoden viste en overordentlig høj korrelation mellem de to metoders resultater, og tillige fandtes de ekstraherede mængder af ombytteligt kalium praktisk talt ens. Man kan derfor direkte sammenligne Kt og K-AL, og begge metoder vil kunne anvendes alternativt. Metoderne giver udtryk for størrelsen af den direkte tilgængelige, ombyttelige kaliumfraktion og dermed kun oplysning om jordens kaliumtilstand på kortere sigt. I fremtidige undersøgelser bør man derfor tilstræbe udvikling af en supplerende metode, som kan give oplysning om størrelsen af jordens ikke-ombyttelige men lettere opløselige kaliumreserver og dermed om jordens evne til at levere plantetilgængeligt kalium på længere sigt.

### Summary

*A comparative investigation of methods for determination of pH, phosphorus and potassium in soil for advisory purposes.*

In Denmark certain standard methods are legally prescribed for soil analyses to serve as guidance for the use of fertilizers; determinations of pH, acid-soluble phosphate and exchangeable potassium account for more than 90 pct. of all analyses. The present report shows the results of a comparison between the official standard methods and certain modifications, with the aim of ascertaining the possible need for a revision of the standard methods. The investigation is based upon 1022 samples of cultivated soils comprising 356 loam soils, 600 sand soils and 26 humus soils.

A). *Soil pH.* - The official method prescribes pH-measurement in a suspension of soil in 1-molar potassium chloride solution, the ratio of liquid-volume to soil weight being 2.5:1, and addition of 0.9 pH-unit to the observed pH-value (pH (KCl)). The resulting sum pH (KCl) + 0.9 is reported as "reaction index" expressed by the symbol Rt. The use of potassium chloride

solution as suspending medium serves to eliminate the seasonal variation in field pH, and the addition of the constant 0.9 is supposed to give a final Rt-value equal to pH measured in distilled water suspension (pH (H<sub>2</sub>O)) but corrected for seasonal variation. The use of glass or quinhydrone electrodes is optional. This method was compared with measurements in distilled water and in 0.01-m calcium chloride solution (pH (CaCl<sub>2</sub>)), the liquid-to-soil ratio being constantly 2.5:1. All measurements were made in duplicate and with glass as well as quinhydrone electrodes except pH (KCl), with quinhydrone electrode alone.

The correlations between pH (KCl) and pH (CaCl<sub>2</sub>) are extremely high ( $r > 0.99$ ) in all three soil types. A choice between the two methods would be largely arbitrary and would only involve minor readjustments of the Rt-limits recommended for different crops and soil types, since the average pH (KCl) is approx. 0.2 pH-unit lower than the average pH (CaCl<sub>2</sub>). The latter method, however, has certain advantages (e.g., lower solubility of calcium carbonate) and should be given preference in a possible future change of methods.

pH (H<sub>2</sub>O) and pH (KCl) also showed very high correlation ( $r > 0.99$ ), but in agreement with findings of other investigators (Frederiksen & Lundager Jensen 1966) the average difference pH (H<sub>2</sub>O) — pH (KCl) is now only approx. 0.7 and thus it no longer (except in lime-deficient sand soils) corresponds to the conventional addition of 0.9 which was calculated from pH measurements made 10 years ago. This may be due to the steadily increasing use of mineral fertilizers which leads to increased concentration of electrolytes in the soil solution. The pH-difference also decreases with increasing pH values, which might suggest the use of graduated addends in the different pH-classes; this, however, would hardly solve the problem in a satisfactory manner for advisory service.

Measurements of pH (H<sub>2</sub>O) and pH (CaCl<sub>2</sub>) with glass and quinhydrone electrodes showed some minor deviations which nevertheless were so slight as to be negligible for practical purposes. The two electrode types may thus be used optionally.

B). *Soil phosphate.* - The official method prescribes extraction with 0.2-n sulphuric acid which removes practically all inorganic soil phosphorus. Its results are expressed in units (Ft) of 30 ppm P. This method was compared with Egnér's AL-method: extraction with 0.1-n ammonium lactate + 0.4-n acetic acid, and results expressed in units (P-AL) of 10 ppm P. The correlation between Ft and P-AL was high ( $r = 0.85$ —

0.87) in loam and sand soils, which suggests that the mechanism of phosphate fixation in different mineral soils is much the same. In humus soils the correlation was much lower ( $r = 0.41$ ). The sulphuric acid dissolves about 3 times more phosphorus than the AL-solution, and thus the results according to both methods assume the same numerical value. However, the AL-method shows relatively low figures in the lower and relatively high ones in the upper range of soil phosphate content; it may thus be said to give a better differentiation in comparison with the sulphuric acid method whose results on the other hand seems better reproducible, and moreover the AL-method indicates relatively low figures in loam soils. The ratio Ft/P-AL shows a linear increase with increasing pH until the range of pH (KCl) 6.50-6.99 beyond which it begins to recede. For these various reasons the two methods cannot be used optionally.

On the basis of the present results it cannot be decided whether the P-AL is preferable to Ft as index of soil phosphate status. This must await the outcome of field experiments where crop responses to phosphatic fertilizers are compared with determinations of phosphate by both methods. In any case such experiments will have to show a clearly superior correlation between crop responses and P-AL in comparison with Ft, before a change in methods can be considered.

C). *Soil potassium*. - The official method prescribes extraction of the soil with neutral 0.5 molar ammonium acetate solution, and expression of the results in units (Kt) of 10 ppm K. Results obtained by this method and by extraction with the AL-solution showed an extreme correlation ( $r > 0.99$ ); also the actual amounts of extracted potassium were almost identical, with perhaps a slight superiority on the part of the AL-solution. The two extractants may thus be used optionally. Both methods measure the content of directly plant-available, exchangeable potassium and give only a short-time information on the potassium status of the soil. There is a need for a supplementary method to determine the non-exchangeable but relatively soluble potassium fractions that may gradually become available as soil reserves on a longer time scale.

## Litteratur

- Andersen, A. J. & Mogensen, Th.*, 1962. - A comparison of various laboratory methods for determining the phosphate condition in soils. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 12, 315-324.
- Aslyng, H. C.*, 1953. - Ombytligt kalium i jorden. *Tidsskrift for Landøkonomi*, 1953, 155-165.
- Barkoff, E., & Ohlander, L.*, 1967 - Comparison of five soil testing methods for phosphorus determination. *Annales Agriculturae Fennica*, 6, 97-102.
- Bondorff, K. A.*, 1950. - Studier over jordens fosforsyreindhold V. En ny fremgangsmåde ved undersøgelse af jordens fosforsyreindhold. *Tidsskrift for Planteavl*, 53, 336-342.
- Bondorff, K. A. og Ursin Knudsen, P.*, 1951. - Nogle elektriske måleapparater til brug ved jordbundsanalyser. *Tidsskrift for Planteavl*, 54, 539-548.
- Damsgaard-Sørensen, P.*, 1942. - Kationombytning i jorden. III. *Tidsskrift for Planteavl*, 46, 1-150.
- Dorph-Petersen, K.*, 1950. - Variationen i en sandjords reaktionstal, fosforsyretal, kaliumtal og mangantal 1945-49. *Tidsskrift for Planteavl*, 53, 650-677.
- Egnér, H., Riehm, H., & Domingo, W. R.*, 1960. - Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Böden. II. Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor- und Kaliumbestimmung. *Kungl. Lantbrukshögskolans Annaler*, 26, 199-215.
- Frederiksen, J., og Lundager Jensen, J.*, 1966. - Reaktionstal i jord. En statistisk undersøgelse af forskellen mellem pH ved måling i vand og pH ved måling i kaliumklorid. *Hedeselskabets Tidsskrift* nr. 5, 1-22.
- Henriksen, Aage*, 1952. - Undersøgelser over analysenøjagtigheden ved bestemmelse af reaktionstal (Rt), fosforsyretal (Ft) og kaliumtal (TK). *Tidsskrift for Planteavl*, 55, 337-345.
- Ryti, R.*, 1965. - On the determination of soil pH. *The Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland*, 37, 51-60.
- Schachtschabel, P.*, 1967. - Einfluss des pH-Wertes auf das Bodengefüge und die Umsetzung der Düngersphosphate im Boden. *Landwirtschaftliche Forschung*, 21. Sonderheft, 40-49.
- Tovborg Jensen, S.*, 1933. Investigations on reaction and lime conditions in some Danish Soils. *Archiv für Pflanzenbau*, 10, 72-82.