

Tagungsbeitrag zu: Jahrestagung der DBG,  
Kommission II  
Titel der Tagung: Böden – eine endliche Res-  
source  
Veranstalter: DBG, September 2009, Bonn  
Berichte der DBG (nicht begutachtete Online-  
Publikation)  
<http://www.dbges.de>

## Bestimmung des kohlebürtigen Kohlen- stoffs in Böden mittels Nahinfrarotspek- troskopie

Kerstin Michel\*, Thomas Terhoeven-  
Urselmans, Philipp Steffan, Bernard Lud-  
wig

### 1. Einleitung

Bei der Kalibrierung von Bodenkohlen-  
stoffmodellen oder der Berechnung der  
Umsatzzeiten von C in Böden muß der An-  
teil an relativ inertem Material wie Kohle  
berücksichtigt werden. Die derzeit zur Ver-  
fügung stehenden Methoden – Messung  
der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität oder Kernresonanzspek-  
troskopie (Rumpel et al. 1998) – sind je-  
doch zeitaufwendig und teuer. Da sich re-  
zente organische Substanz und Kohlen  
hinsichtlich ihrer Struktur und chemischen  
Zusammensetzung unterscheiden, liegt die  
Vermutung nahe, daß die Nahinfrarotspek-  
troskopie (NIR, 750-2500 nm) eine kosten-  
günstige Alternative sein könnte. In der  
vorliegenden Studie wurden daher folgen-  
de Hypothesen getestet:

1. Mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie  
(NIRS) kann zwischen C unterschiedli-  
cher Herkunft (humus-, kohlebürtige)  
differenziert werden.
2. Die NIRS ist geeignet, den aus ver-  
schiedenen Kohlearten stammenden C  
in Böden vorherzusagen.

### 2. Material und Methoden

#### *Probenmaterial*

Bodenmaterial von zwei Standorten in  
Nordhessen (Haplic Luvisols; lehmiger  
Sand, sandiger Lehm) wurde bei 650 °C 48  
h lang ausgeglüht, um vorhandene organi-  
sche Substanz zu zerstören (Gesamt-C-  
Gehalt ( $C_t$ ) < 0,01 %), und anschließend  
fein vermahlen.

Der C-freie Boden wurde mit Braun-, Stein-  
oder Holzkohle bzw. einer Mischung aus  
den drei Kohlen sowie mit getrocknetem  
und gemahlenem Auflagenmaterial ( $O_h$ )  
eines Fichtenwaldes gemischt, so daß  
Proben mit  $C_t$ -Gehalten zwischen 0,5 und 6  
% erhalten wurden ( $n = 432$ ).

#### *Nahinfrarotspektroskopie*

Die Boden-Kohle- $O_h$ -Mischungen wurden  
mit einem Foss NIRSystems-Spektrometer  
(Silver Spring, USA) in zweifacher Wieder-  
holung im VIS-NIR-Bereich (400-2500 nm)  
gemessen.

Zur Datenanalyse wurde die Software Wi-  
nISI 1.50v (Foss/Tecator, Infrasoft Interna-  
tional, LLC) verwendet. Die Spektren wur-  
den mittels Kreuzvalidierung – einer Form  
der Monte Carlo-Simulation – analysiert.  
Zur Entwicklung der Kreuzvalidierungsglei-  
chungen wurde das gesamte Spektrum  
herangezogen, die erste und zweite Ablei-  
tung bei einer Schrittweite von 1, 5, 10  
bzw. 20 Datenpunkten berechnet und eine  
modifizierte partielle-kleinste-Quadrate-  
Methode verwendet (Shenk & Westerhaus  
1991). Chemische (t) und spektrale (H)  
Ausreißer wurden während der Datenana-  
lyse entfernt, in die Abbildungen jedoch  
einbezogen. Wellenlängen, die wichtig für  
die Entwicklung der Regressionsgleichun-  
ge waren, wurden anhand von Korrelatio-  
nen ermittelt.

Die NIRS-Vorhersagen wurden gemäß  
Chang et al. (2001) in die Kategorien „er-  
folgreich“ ( $RSC$  (Verhältnis der Standard-  
abweichung der Referenzwerte zum Stan-  
dardfehler der Kreuzvalidierung (SECV)) >  
2), „mäßig erfolgreich“ ( $1,4 \leq RSC \leq 2,0$ )

und „nicht erfolgreich“ ( $RSC < 1,4$ ) eingeordnet.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Mithilfe der NIRS konnten der  $C_t$ -Gehalt sowie der Anteil an kohle- bzw.  $O_h$ -bürtigem C erfolgreich für geschlossene Populationen, d.h. für Proben, die teilweise in der Kreuzvalidierung verwendet wurden, vorhergesagt werden (Abb. 1). Alle RSC-Werte lagen deutlich über 2. Der höchste RSC-Wert (9,1) wurde für  $C_t$  erhalten (Tab. 1). Die verschiedenen Kohlen – Braun-, Stein- und Holzkohle – wurden mittels NIRS ebenfalls erfolgreich vorhergesagt (Abb. 1). Der niedrigste RSC-Wert belief sich auf 4,3 (Braunkohle; Daten nicht gezeigt).

Die Wellenlängenzuordnung weist darauf hin, daß die Vorhersage der verschiedenen Kohlen auf strukturellen Unterschieden beruht (Tab. 2).

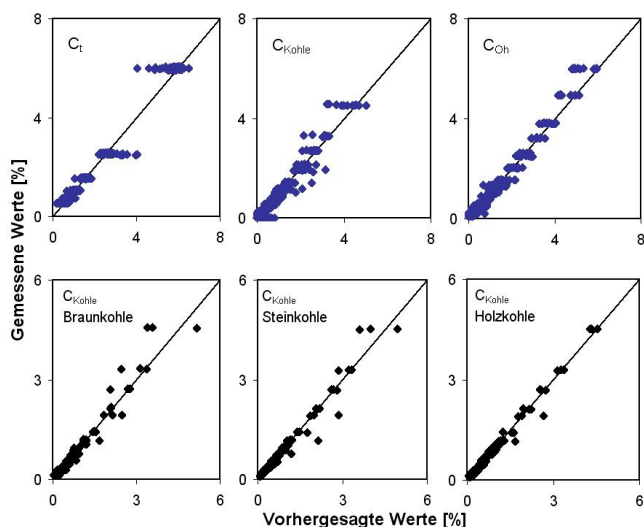


Abb. 1 Gemessene (auf Trockenmassebasis) gegen vorhergesagte Werte für  $C_t$  und C aus Kohle bzw. Auflagenmaterial (oben) sowie für C aus verschiedenen Kohlen (unten).

Für die Vorhersage der Braunkohle war vor allem die Wellenlänge 2276 nm von Bedeutung, die charakteristisch für Kombinationsbande der C-H-Streckschwingung und C-O-Schwingung von Zellulose ist und auf das Vorhandensein von Polysaccharidbausteinen hindeutet (Tab. 2).

Tab. 1 Kreuzvalidierungsstatistik

Meßgröße	SECV [%]	RSC	r
$C_t$	0,197	9,1	0,99
$C_{Kohlr}$	0,138	6,3	0,97
$C_{Oh}$	0,164	6,9	0,99

Die Bestimmung der Holzkohle mittels NIRS basierte auf der Absorption bei 2282 und 2340 nm durch Alkylgruppen. Dies weist auf die Präsenz von aliphatischen Kohlenwasserstoffen hin.

Tab. 2 Zuordnung der Hauptabsorptionsbande der untersuchten Kohlen im nahen Infrarot

Kohle	Wellenlänge [nm]	Zuordnung
Braunkohle	2276	O-H stretch/C-O (Zellulose) CB <sup>a)</sup>
Holzkohle	2282	C-H stretch/CH <sub>2</sub> deformation CB (Stärke)
	2340	C-H stretch/CH <sub>2</sub> deformation CB (Zellulose)
Steinkohle	1400	C-H CB (CH <sub>2</sub> -Gruppen)
	2198	C-H stretch/C=O CB (arom. CHO-Gruppen)

<sup>a)</sup> CB = combination

Für die Vorhersage der Steinkohle waren die Wellenlängen 1400 (C-H-Kombinationsband von CH<sub>2</sub>-Gruppen) und 2198 nm (Kombinationsband von C-H-Streckschwingungen und C=O-Schwingungen von aromatischen CHO-Gruppen) am wichtigsten (Tab. 2).

### 4. Schlußfolgerung

Kohlenstoff aus verschiedenen Quellen (unterschiedliche Kohlen, Humusaufgabe) kann in geschlossenen Populationen mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie vorhergesagt und differenziert werden.

### Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

## Literatur

- Michel, K., Terhoeven-Urselmans, T., Steffan, P., and Ludwig, B., 2009. Use of near- and mid-infrared spectroscopy to distinguish C and N originating from char and forest floor material in soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 172, 63-70.
- Rumpel, C., Knicker, H., Kogel-Knabner, I., Skjemstad, J. O., and Huttli, R. F., 1998. Types and chemical composition of organic matter in reforested lignite-rich mine soils. *Geoderma* 86, 123-142.
- Shenk, J. S. and Westerhaus, M. O., 1991. Population structuring of near infrared spectra and modified partial least square regression. *Crop Science* 31, 1548-1555.