

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 Bodenkohlenstoffmodellen oder der Berechnung der Umsatzzeiten von C in Böden muß der Anteil an relativ inertem Material wie Kohle berücksichtigt werden. Die derzeit zur Verfügung stehenden Methoden – Messung der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität oder Kernresonanzspektroskopie (Rumpel et al. 1998) – sind jedoch zeitaufwendig und teuer. Da sich rezente organische Substanz und Kohlen hinsichtlich ihrer Struktur und chemischen Zusammensetzung unterscheiden, liegt die Vermutung nahe, daß die Nahinfrarotspektroskopie (NIR, 750-2500 nm) eine kostengünstige Alternative sein könnte. In der vorliegenden Studie wurden daher folgende Hypothesen getestet:

1. Mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) kann zwischen C unterschiedlicher Herkunft (humus-, kohlebürtige) differenziert werden.
2. Die NIRS ist geeignet, den aus verschiedenen 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 organische 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 Wiederholung im VIS-NIR-Bereich (400-2500 nm) gemessen.

Zur Datenanalyse wurde die Software WinISI 1.50v (Foss/Tecator, Infrasoft International, LLC) verwendet. Die Spektren wurden mittels Kreuzvalidierung – einer Form der Monte Carlo-Simulation – analysiert. Zur Entwicklung der Kreuzvalidierungsgleichungen wurde das gesamte Spektrum herangezogen, die erste und zweite Ableitung 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 Datenanalyse entfernt, in die Abbildungen jedoch einbezogen. Wellenlängen, die wichtig für die Entwicklung der Regressionsgleichungen waren, wurden anhand von Korrelationen ermittelt.

Die NIRS-Vorhersagen wurden gemäß Chang et al. (2001) in die Kategorien „erfolgreich“ (RSC (Verhältnis der Standardabweichung der Referenzwerte zum Standardfehler der Kreuzvalidierung (SECV)) > 2), „mäßig erfolgreich“ ( $1,4 \leq \text{RSC} \leq 2,0$ )

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).

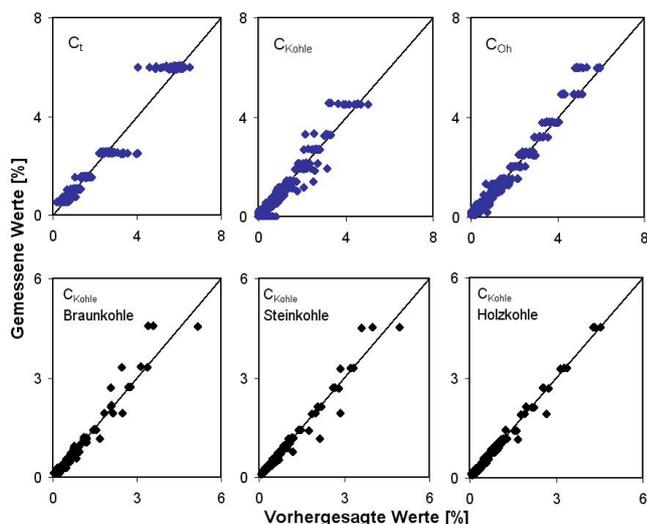


Abb. 1 Gemessene (auf Trockenmassebasis) gegen vorhergesagte Werte für  $C_t$  und C aus Kohle bzw. Auflagenmaterial (oben) sowie für C aus verschiedenen Kohlen (unten).

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 Huttl, 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.