

Tagungsbeitrag zu: Jahrestagung der DBG
 Titel der Tagung: Böden – eine endliche
 Ressource
 Veranstalter DBG, 05. – 13. September
 2009 in Bonn
 Berichte der DBG (nicht begutachtete
 online Publikation)
<http://www.dbges.de>

Mechanismen der physikochemischen Alterung der organischen Bodensubstanz

Schwarz J.¹, Jäger A.², Bertmer M.²,
 Schaumann, G. E.¹

Einleitung

Das Verständnis der Veränderungen innerhalb der organischen Bodensubstanz ist wichtig für die Aufklärung der Mechanismen von Sorptions- und Transportvorgängen. Die organische Bodensubstanz wird in dieser Arbeit basierend auf einer Modellvorstellung als amorphe Matrix angesehen.

Die Untersuchungen mit der Dynamischen Differenz Kalorimetrie (DSC) zeigten für ausgewählte Bodenproben ein thermisches Verhalten ähnlich dem eines Glasüberganges aus der Polymerchemie. Da nicht alle untersuchten Bodenproben einen solchen Stufenübergang aufweisen stellen sich die folgenden Fragen;

1. Welche Mechanismen führen bzw. beeinflussen diese Übergänge z. B. Bildung und Zerstörung von Wassermolekülbrücken?
2. Besteht ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten eines Stufenübergangs und der chemischen Zusammensetzung der Böden bzw. der organischen Bodensubstanz?

¹ Universität Koblenz-Landau, FB 7: Natur- und Umweltwissenschaften, Umwelt- und Bodenchemie, Fortstraße 7, 76829 Landau, (schauman@uni-landau.de),

² Universität Leipzig, Institut für experimentelle Physik II, Linnéstr. 5, 04103 Leipzig

Material und Methoden

Zur Beantwortung der Fragen wurde ein Gley-Podsol (Lakwiese) vom Standort Fuhrberg und ein Schwarztorf vom Standort „Totes Moor“ beides in der Nähe von Hannover, Deutschland untersucht.

Methoden

Die Probencharakterisierung und Untersuchung der Zusammensetzung erfolgte mit ¹³C-CPMAS-NMR (10 kHz, Kontaktzeit 0,5-1 ms, Verzögerung 0,75-1,1 s). Das thermische Verhalten der Proben wurde mittels Dynamische Differenz Kalorimetrie (DSC) ermittelt. Wobei die Stufenübergangstemperatur Tg* als Maß für Starrheit bzw. Flexibilität der untersuchten Matrix ermittelt wurde. Dazu wurden die Bodenproben 2 aufeinander folgenden Heizzyklen von -50 °C bis 110 °C mit einer Heizrate von 10 K/min in hermetisch verschlossene Al-Tiegeln ausgesetzt.

Die statische Protonen-NMR wurde mit einer Ein-Puls-Technik (90° Puls 2,68 µs; Verzögerung 3 s) eingesetzt um die verschiedenen (mobile bzw. immobile) Protonen der organischen Bodensubstanz aber auch des in der Bodenmatrix enthaltenen Wassers zu erfassen. Die Bodenproben wurden für die ¹H-NMR-Messung luftdicht in Glasröhrchen eingeschmolzen. Das erhaltene ¹H-Messsignal wurde anschließend durch mathematische Linieauftrennung in eine Lorentz und eine Gauss Linie aufgeteilt. Dabei entsprechen die Anteile der schmalen Lorentz Linie den mobilen Protonen bzw. H-Atomen während analog die Anteile der breiten Gauss Linie den immobilen H-Atome entsprechen.

Heiz-Kühl-Experiment

Zum Nachweis der hypothesierten Wassermolekülbrücken die z. T. zur Ausbildung eines Stufenübergangs beitragen wurde ein Experiment mit einem definierten Heiz-Kühl-Ereignis durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden alle Proben vorkonditioniert bei 19°C und einer relativen Luftfeuchte von 76%. Für die Messungen wurden die Bodenproben in hermetisch verschlossene Tiegel

(DSC) bzw. Glasröhrchen (NMR) eingewogen. Das Aufheizen auf 110°C für 30 min führt zu einer Zerstörung der Wassermolekülbrücken durch die Abkühlung auf und die isotherme Lagerung bei 19°C erfolgt eine langsame Rückbildung der Wassermolekülbrücken. Durch NMR- und DSC- Messungen vor dem Heizereignis und während der Alterung wurde der Status der Wassermolekülbrücken erfasst.

Ergebnisse

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften wurde ein Screening mit verschiedenen Proben durchgeführt. Das Screening ergab, dass nicht für alle untersuchten Proben ein Stufenübergang mit der DSC erfasst werden konnte. Es wurden für Torfe (Schwarztorf, Totes Moor, $C_{org} = 48,9\%$) und Proben mit höheren C_{org} -Gehalten wie z. B. die Polygalacturonsäure ($C_{org} = 40,9\%$) einen deutlich ausgeprägter Stufenübergang mit der DSC gemessen. Während für den Gley-Podsol (Standort Lakwiese, $C_{org} = 3,6\%$) nur ein schwacher Übergang erfasst wurde (siehe Abb. 1). Dies deutet auf einen Zusammenhang zwischen dem C_{org} -Gehalt und dem Auftreten eines Überganges hin.

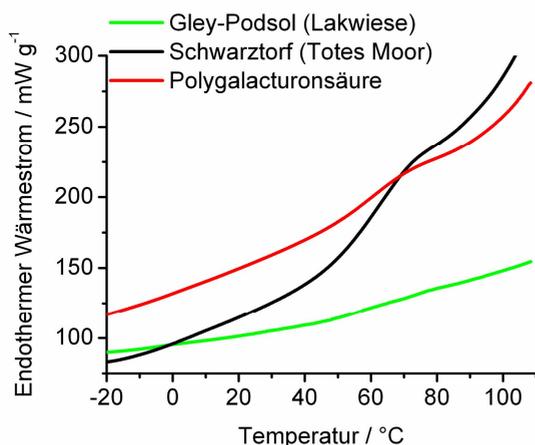


Abbildung 1 DSC-Wärmestromkurve für den Gley-Podsol, Schwarztorf und Polygalacturonsäure

Probencharakterisierung

Die Analyse der ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren (siehe Abb. 2) zeigte für den Gley-Podsol den höchsten Anteil an Alkyl-Kohlenstoff und für den Schwarztorf

den höchsten Anteil an O- und N-Alkyl-Kohlenstoff.

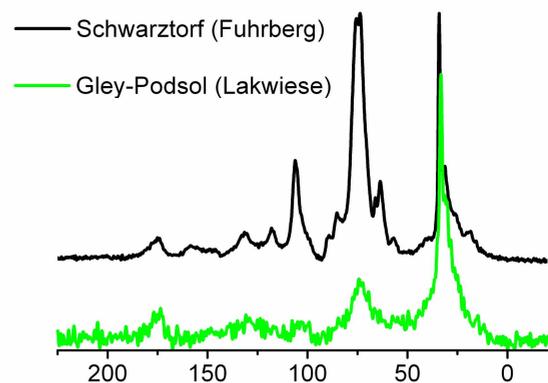


Abbildung 2 ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren für Gley-Podsol und Schwarztorf

Es wurde für beide untersuchten Proben ein ähnlicher Anteil an Aryl-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amid- und sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff gemessen (siehe Tab. 1).

Tabelle 1 Relativen Anteile der verschiedenen Kohlenstoffe am Gesamtintegral (Zuordnung erfolgt durch chemische Verschiebung)

δ ppm	Zuordnung	Schwarztorf	Gley-Podsol
0-45	Alkyl-C	23,3	48,0
45-110	O- und N-Alkyl	55,4	30,8
110-160	Aryl- und Olefin-C	13,4	12,0
160-220	Carbonyl-, Carboxyl-, Amid-C	7,9	9,4

Heiz-Kühl-Experiment: DSC-Ergebnisse
Vor dem Aufheizen auf 110 °C für 30 Min zeigt der Schwarztorf nur einen Übergang ($T_g^* = 62$ bis 65°C) und nach dem Aufheizen sind zwei Übergänge vorhanden. Der erste Übergang in einem Temperaturbereich von 62 bis 65°C und der zweite Übergang anfangs bei einer Temperatur von 37°C (siehe Abb. 3). Der zweite Übergang bei der niedrigeren Temperatur von ca. 37°C ist im zweiten Heizzyklus der DSC-Messungen nicht mehr vorhanden.

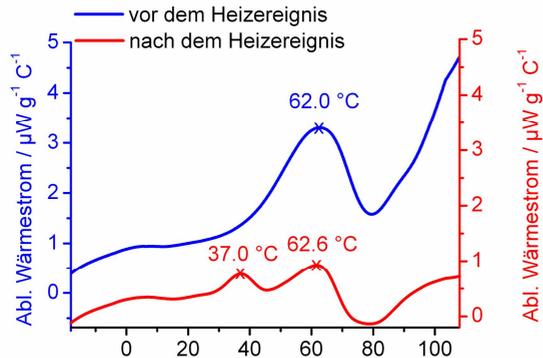
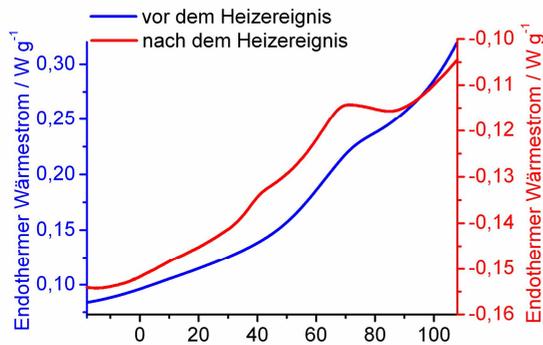


Abbildung 3 DSC-Wärmestromkurve für den Schwarztorf vor (rot) und nach (blau) dem Heizereignis; oberes Diagramm normale Wärmestromkurve, unteres Diagramm erste Ableitung der Wärmestromkurve

Für den Gley-Podsol (Lakwiese) wurden die DSC-Messungen für dieses Experiment nicht durchgeführt, da dieser sandige Boden einen zu gering ausgeprägten Übergang aufweist.

Die Übergangstemperatur (T_g^*) für den Übergang bei der niedrigeren Temperatur verändert sich während der Alterung. Nach Heizereignis wird die Übergangstemperatur T_g^* von 62 °C auf 37 °C erniedrigt und über einen Zeitraum von 260 Tagen nimmt die Stufenübergangstemperatur von 37 °C auf 50 °C wieder zu (siehe Abb. 4). Während es in den ersten 20 Tagen zu einem deutlichem Anstieg von 5 °C für die T_g^* von Übergang 2 kommt, nimmt im weiteren Verlauf von weiteren 240 Tagen die Übergangstemperatur nur um weitere 5 °C zu. Die Stufenübergangstemperatur T_g^* von Übergang 1 nimmt sowohl für die geheizten Proben als auch für die ungeheizten Kontrollen Werte von 62 °C (± 5 °C) an. Die deutliche Abnahme der Übergangstemperatur von 62 °C auf 37 °C nach dem Heizereignis ist ein Beweis

für die schnelle Zerstörung der angenommenen Wassermolekülbrücken. Durch die langsame Wiederausbildung der Wassermolekülbrücken nimmt auch nur langsam die Starrheit der organischen Matrix durch die Fixierung der organischen Gruppen durch die Wassermoleküle wieder zu, was durch eine langsame Zunahme der Übergangstemperatur mit der Zeit gekennzeichnet ist.

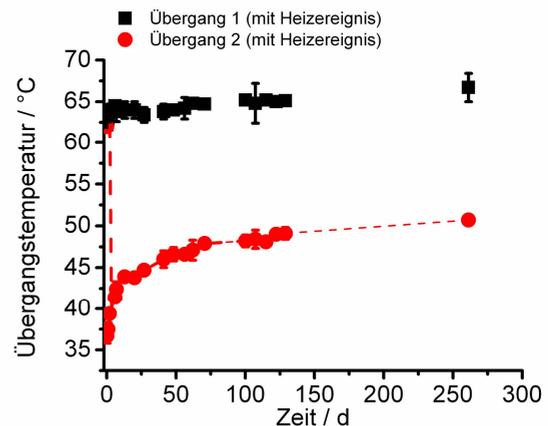


Abbildung 4 Veränderung der Übergangstemperatur während der Alterung

Heiz-Kühl-Experiment: NMR-Ergebnisse
Auch die Ergebnisse der Protonen-NMR belegen die Hypothese der Wassermolekülbrücken, da der Anteil der schmalen Lorentz Linie nach dem Heizereignis für die untersuchten Bodenproben zunimmt (siehe Tab. 2).

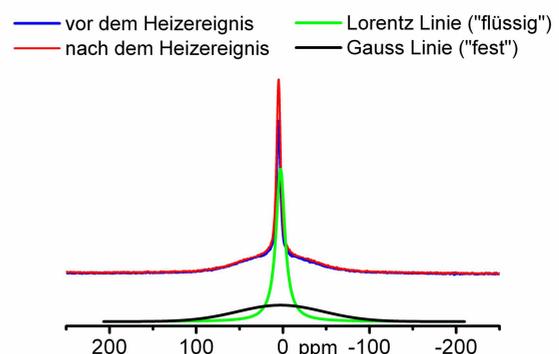


Abbildung 5 ^1H -NMR Spektrum für den Schwarztorf vor (rot) und nach (blau) dem Heizereignis; mathematische Auftrennung in Lorentz und Gauss Linie

Die Zunahme des Anteils der Lorentz Linie deutet auf einen höheren Anteil an mobilen Protonen hin und ist ebenfalls ein Indiz für das schnelle Aufbrechen der

Wassermolekülbrücken durch das Aufheizen. In analoger Weise wie der Anteil der Lorentz Linie und somit die mobilen Protonen zunehmen, nimmt der Anteil der Gauss Linie (immobile Protonen) nach dem Heizereignis ab.

Lorentz Linie (%)	Schwarztorf	Gley-Podsol
vorher	40	59
nachher	44	66

Auch die Anteile der Gauss und Lorentz Linie unterliegen einer zeitlichen Veränderung analog zu den DSC Ergebnisse (Daten nicht gezeigt). Der Anteil der Lorentz Linie nimmt mit der Zeit langsam wieder ab, was wiederum eine zunehmende Immobilisierung der Protonen zurückzuführen ist.

Zusammenfassung

Für den Gley-Podsol (Lakwiese) lässt sich zusammenfassen, dass Änderungen nach dem Heizereignis nur mit der ^1H -NMR nachweisbar sind und eine Zunahme des Anteils der Lorentz Linie nach dem Heizereignis auf beweglichere Protonen schließen lässt.

Beim Schwarztorf (Totes Moor) sind deutliche Unterschiede nach dem Heizereignis sowohl mit der DSC als auch mit der ^1H -NMR nachweisbar. In den DSC-Messungen erscheint ein zweiter Übergang mit $T_g^* 37^\circ\text{C}$ und die T_g^* für diesen Übergang nimmt während der Alterung langsam zu, was ein Hinweis auf die langsame Wiederausbildung von durch das Heizereignis aufgebrochenen Wasserbrücken[1].

Der non-reverse Übergang des zweiten Heizzyklusses der DSC bei ca. 62°C ist evtl. auf das Schmelzen von Polymethylen-Kristalliten zurückzuführen[2].

Schlüsselworte

Organische Bodensubstanz, Alterung
Wassermolekülbrücken, NMR, DSC

References

- [1] Schaumann, G. E. and Bertmer, M. (2008): Do water molecules bridge soil organic matter molecule segments? *Eur. J. Soil Sci.*, 59, 423-429
[2] Hu, W.-G., Mao, J., Xing, B. and Schmidt-Rohr, K. (2000): Poly(methylene) crystallites in humic substances detected by nuclear magnetic resonance. *Environ. Sci. Technol.* 34, 530-534.

Dank

Dieses Projekt wird durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell gefördert (DFG: SCHA 849/8-1) und ist Teil des SPP 1315 Biogeochemical Interfaces in Soil.