

Thermogravimetrische Bodenanalyse (TGBA)

Übersicht zu Verfahrensgrundlagen

1. Einführung

Thermische Analysen sind oft unbekannt, jedoch weit verbreitete Verfahren zur Untersuchung von Materialeigenschaften und Prozessen bei veränderlichen Temperaturen. Häufige Einsatzgebiete sind z.B. die Qualitätsprüfung in der Industrie (u.a. zur Bestimmung von Graphitanteilen in Autoreifen, Entwicklung von Polymerharzen, Keramiken, etc.), die Lebensmitteltechnologie, Mikroelektronik und viele andere Bereiche. Auch in der klassischen Humusanalytik sind Anwendungen thermischer Analyseverfahren, auch in Kombination mit Gewichtsmessungen (Thermogravimetrie) bekannt.

Die thermogravimetrische Bodenanalyse (TGBA) unterscheidet sich von allen diesen Anwendungen hinsichtlich der Probenaufbereitung und der verwendeten Auswertalgorithmen.

Bei der Aufbereitung von Bodenproben wird auf Ofentrocknung, Extraktionen, Mahlen und andere intensive Einwirkungen verzichtet. Einer Lufttrocknung bei Zimmertemperatur und Siebung der Proben auf 2 mm schließt sich eine Konditionierung bei 76 % relativer Luftfeuchte an. Diese Vorbereitung ermöglicht eine Berücksichtigung der Wasserhaltefähigkeit als Qualitätsmerkmal von Böden und ihrer organischen Substanz (OBS) und ist für die Auswertbarkeit der Analysen ausschlaggebend.

Die verwendeten Auswertalgorithmen basieren auf Erfahrungswerten bei der Untersuchung von Böden aus naturnahen und natürlichen, d.h. vom Menschen unbeeinflussten Ökosystemen. An Stelle von Peaks – Grundlage und Gegenstand aller anderen Anwendungen thermischer Analysen – treten Gewichtsverluste in vordefinierten Temperaturintervallen, die mit Bodeneigenschaften korrelieren, Komponenten beschreiben oder durch gegenseitige Korrelationen auf Regulationsmechanismen des Stoffhaushaltes von Böden hinweise Korrelationsbeziehungen zwischen Gewichtsverlusten thermisch erfassbarer Komponenten, die ausschließlich für Böden naturnaher Ökosysteme charakteristisch sind, ermöglichen eine Diagnostik nutzungsbedingter Veränderungen.

Beide Neuerungen entstanden aus einer Verbindung der evolutionsbiologisch orientierten Ursprünge der russischen Bodenkunde mit aktuellen anwendungsbezogenen Aspekten des Boden- und Umweltschutzes in Deutschland.

2. Inhalt des Verfahrens

Die TGBA beinhaltet eine Anleitung zur Vorbereitung und Durchführung der Bodenanalyse sowie die Auswertalgorithmen für Gewichtsverluste zur:

- Bestimmung von Bodeneigenschaften (C-, N-, Ton- und Karbonatgehalt)
- Charakterisierung der organischen Bodensubstanz (Quantifizierung der Gesamtmenge an organischer Substanz, der umsetzbaren und humifizierten Komponenten sowie des Humifizierungsgrades)
- Diagnostik von Artefakten in der OBS und
- Bewertung nutzungsbedingter Bodenveränderungen.

Die Auswertalgorithmen werden im Folgenden erläutert und mit Betrachtungen zu spezifischen Möglichkeiten zur Eingrenzung von Fehlerquellen und Erweiterungsmöglichkeiten ergänzt.

Gegenstand des Analysenprozesses ist eine kontinuierliche Erwärmung von lufttrockenen, auf 2 mm gesiebten und bei 76 % relativer Luftfeuchte über 3 Wochen konditionierten Bodenproben von 25 °C auf 1000 °C mit einer Heizrate von 5 K/min. Die dabei auftretenden Gewichtsverluste werden alle 4 Sekunden aufgezeichnet.

Abb. 1 dokumentiert die typische Gewichtsverlustdynamik von Bodenproben an Hand der Mittelwerte von Böden aus unterschiedlichen Klimazonen von der Tundra bis zur Wüste.

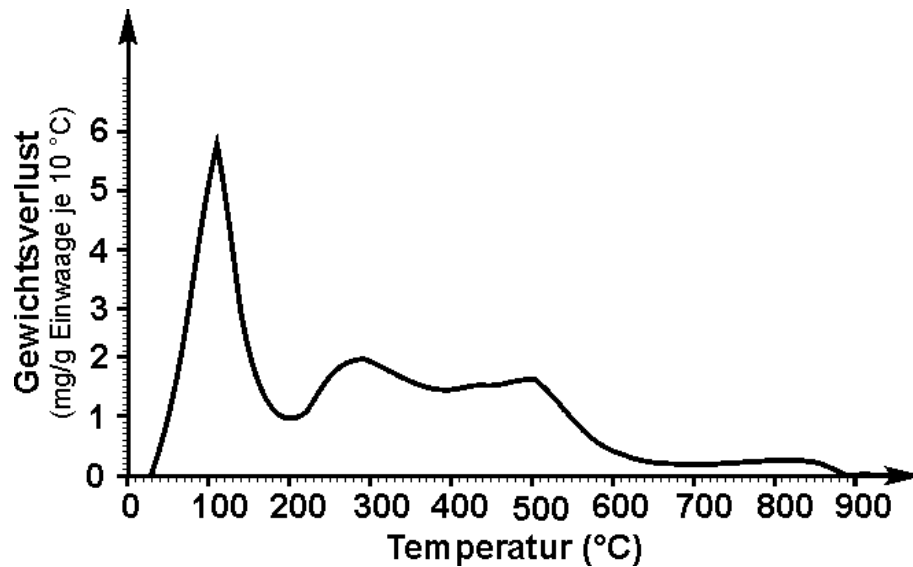


Abb. 1: Mittlere Dynamik thermischer Gewichtsverluste von Bodenproben

3. Auswertelgorithmen

3.1. Bestimmung von Bodeneigenschaften

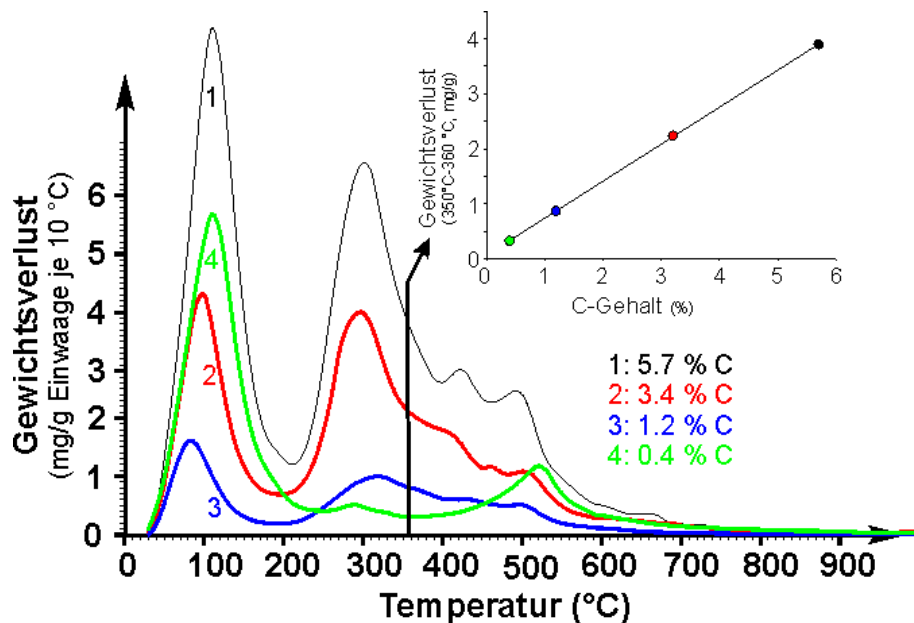


Abb. 2: Beispielergebnisse von Proben mit unterschiedlichem C-Gehalt zur Dokumentation der Beziehungen zwischen thermischen Gewichtsverluste von 350 °C bis 360 °C und dem klassisch bestimmten C-Gehalt

Für die Bestimmung von Bodeneigenschaften wird der Umstand genutzt, dass Gewichtsverluste in ausgewählten Temperaturbereichen mit Ergebnissen klassischer Bestimmungsmethoden eng korrelieren. Mit Hilfe der thermisch induzierten Gewichtsverluste und der Regressionsparameter ist eine Berechnung des C-, N-, Ton- und Karbonatgehaltes möglich.

Die Abb. 2 enthält dazu ein Beispiel für die C-Bestimmung.

Die in Abb. 2 dargestellte und zur Bestimmung des C-Gehaltes verwendbare Beziehung thermischer Gewichtsverluste von 350°C bis 360 °C zum klassisch bestimmten C-Gehalt lautet:

$$\text{C-Gehalt (in \%)} = 1.5 * \text{Gewichtsverluste von 350 °C bis 360 °C (in mg/g Einwaage)} - 0.1$$

Die Möglichkeit einer thermogravimetrischen Bestimmung des C-Gehaltes in grundwasserfernen Mineralböden wurde zwischenzeitlich in einem unabhängigen DFG-Forschungsprojekt bestätigt. Der Bericht hierzu findet sich im Internet unter <http://www.tgba.de>.

Bei der Bewertung der Sicherheit der Ergebnisse ist weiterhin zu berücksichtigen, dass für einzelne Bodeneigenschaften mehrere Temperaturbereiche existieren. Sie lassen sich unabhängig voneinander für eine Bestimmung der jeweiligen Bodeneigenschaft nutzen. Durch Gegenüberstellung der Ergebnisse lassen sich Fehlbestimmungen erkennen, die durch eventuelle Störungen der Analyse in einzelnen Temperaturbereichen auftreten und für Böden mit bodenuntypischen C-Verbindungen charakteristisch sind (z.B. C aus Kohlen, Schlacken, Aschen; s. Abschnitt Fehlerprüfung).

Für die Bestimmung des C_t - Gehaltes sind folgende Temperaturbereiche bekannt:

Tabelle 1: Temperaturbereiche zur thermogravimetrischen Bestimmung des C-Gehaltes (gültig für C-Bestimmung in grundwasserfernen Mineralböden mit C-Gehalten zwischen 0.4 und 5.8 %.)

| Nr. | Temperaturbereich von – bis, in °C | Genauigkeit in % C |
|-----|---------------------------------------|-----------------------|
| 1 | 350 – 360 | 0.21 |
| 2 | 250 – 440 | 0.16 |
| 3 | 110 – 550 | 0.74 |
| 4 | 200 – 550 | 0.47 |

Analoge Mehrfachbestimmungen sind auch für andere Bodeneigenschaften möglich. Die kausalen Ursachen der Korrelationen sind bisher nicht bekannt.

3.2. Charakterisierung der organischen Bodensubstanz (OBS)

Für die Charakterisierung der OBS stehen bei der thermischen Analyse mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Sie orientieren sich an klassischen Vorstellungen zur Humusanalytik. Darauf aufbauend wird die Gesamtmenge der OBS bestimmt, die Anteile einzelner Komponenten quantifiziert und der Humifizierungsgrad berechnet.

3.2.1 Bestimmung der Gesamtmenge der OBS

Traditionell wird die Gesamtmenge der organischen Bodensubstanz nach Probentrocknung bei 105 °C über Glühverluste bis 550 °C bestimmt. Bei der TGBA ermöglicht die kontinuierliche Aufzeichnung von Gewichtsverlusten eine automatische Berechnung dieser Kenngröße nach Beendigung der Analyse. Dafür ist lediglich die Abfrage der Meßergebnisse im gewünschten Temperaturbereich erforderlich.

Abweichungen entstehen vor allem bei größeren Probenmenge durch langsame Wasserdampfdiffusion, so dass eine etwas höhere Temperatur für die Probentrocknung gewählt werden muss. Bei einer Probeneinwaage von 1 g liefert der Gewichtsverlust zwischen 112 °C und 550 °C die mit der klassischen Vorgehensweise (Trocknung im Trockenschrank und anschließende Erwärmung auf 550 °C im Muffelofen) am besten vergleichbaren Ergebnisse. Dabei sind Temperaturverteilungen im Trockenschrank (positionsabhängige Temperaturunterschiede von $\pm 3 - 5$ °C) und eine ungenauere Temperaturregulation zu berücksichtigen.

3.2.2 Quantifizierung von biologisch umsetzbaren Komponenten

Grundlagen: Die Quantifizierung der Menge biologisch leicht umsetzbarer Bestandteile der OBS ist für viele praktische Belange wichtig. Sie wird insbesondere bei der ackerbaulichen Bodennutzung zur Bewertung des Versorgungsgrades mit organischer Substanz eingesetzt und ist u.a. ein Maß für die Freisetzung von Pflanzennährstoffen. Bei der TGBA werden biologisch umsetzbare Komponenten in einem breiten Temperaturintervall erfaßt, der in Abb. 3 durch den grünen Bereich dokumentiert wird.

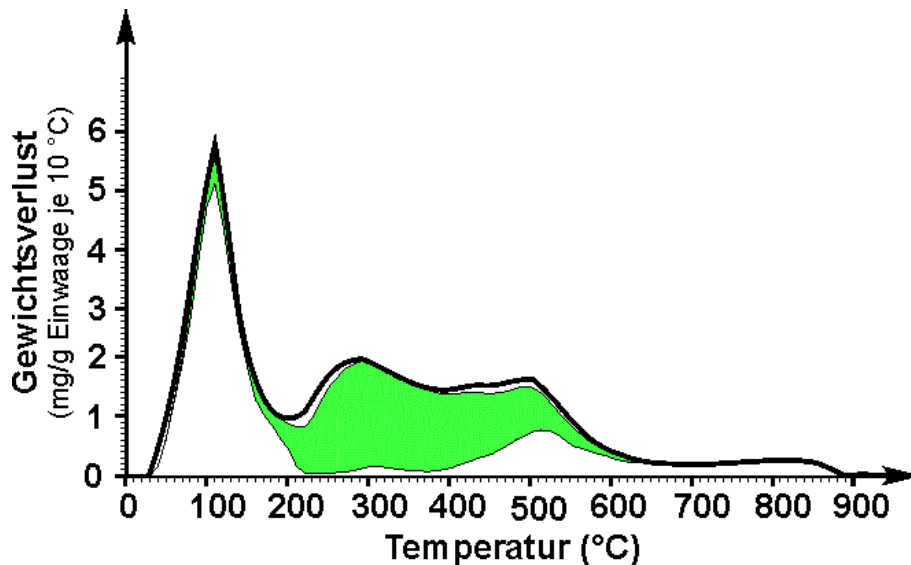


Abb. 3: Mittlere Anteile biologisch leicht umsetzbarer Komponenten der OBS (grün) an Gewichtsverlusten der OBS und gebundenen Wassers (weiß) in Abhängigkeit von der Analysentemperatur

Die Darstellung geht auf umfangreiche Untersuchungen zurück. Für Einzelproben ist eine solche Darstellung nicht möglich. Das Problem der thermischen Quantifizierung biologisch umsetzbarer Komponenten mittels thermischer Analyse besteht darin, einen Indikator für die Menge umsetzbarer Komponenten zu definieren oder die Gesamtmenge umsetzbarer Komponenten ohne Störungen durch andere Bestandteile zu erfassen. (weitere Erläuterungen und Details siehe www.tgba.de)

Bestimmungsmöglichkeiten

1. Die Bestimmung **biologisch leicht umsetzbarer Komponenten** ist über die Gewichtsverluste im Temperaturbereich von 280°C bis 290 °C möglich. Dieser Indikatorbereich zeigt im Durchschnitt aller Analysen die kleinsten Störungen durch Überlagerung mit Gewichtsverlusten anderer Komponenten.

Die Definition dieses Indikatorbereiches basiert auf:

- Untersuchungen über Beziehungen zwischen thermischen Gewichtsverlusten und der biologischen CO₂-Freisetzung unter optimalen Bedingungen im Labor,
- einer Gegenüberstellung von Proben mit hohem Gehalt an umsetzbarer Substanz (z.B. org. Auflagen, Komposte) mit Proben ohne oder geringen Gehalten an umsetzbarer Substanz (z.B. Paläoböden, Schwarzbrachen von Dauerfeldversuchen),
- Korrelationen zum heißwasserlöslichen Kohlenstoff nach Körschens sowie
- einer Gegenüberstellung der Gewichtsverluste inkubierter und nicht inkubierter Proben.

Darüber hinaus zeigen die Gewichtsverluste zwischen 280 und 290 °C in Böden natürlicher Ökosysteme enge Beziehungen zu humifizierten Komponenten der OBS und zur Menge gebundenen Wassers. Dieser Aspekt prädestiniert den Indikatorbereich für weiterführende Untersuchungen über Regelmechanismen des C-Gehaltes in Böden.

Nachteilig ist die unvollständige Erfassung der Gesamtmenge umsetzbarer Komponenten durch den Indikator. Er stellt somit lediglich eine relative Größe dar, dessen Wert in der leichten Verwertbarkeit durch geringe Beeinflussung durch andere Komponenten besteht.

2. Bei der Bestimmung der **Gesamtmenge umsetzbarer Komponenten** ist die in jeder Probe sehr unterschiedliche Überlagerung mit Gewichtsverlusten anderer Komponenten zu berücksichtigen.

sichtigen. Eine direkte Berechnung aus der Dynamik der Gewichtsverluste ist gegenwärtig noch nicht möglich.

Die Gesamtmenge umsetzbarer Komponenten ist jedoch indirekt bestimmbar als Differenz aus Gesamtmenge der OBS und Menge humifizierter Bestandteile, die sich beide relativ gut bestimmen lassen. Die dazu notwendigen Schritte werden im Abschnitt 3.a (Gesamtmenge der OBS) und im Abschnitt 3. c (Bestimmung humifizierter Komponenten) erläutert.

3. Eine Dokumentation der **Qualität umsetzbarer Bestandteile** ist gegenwärtig noch nicht möglich. Vorgesehen ist eine Ausnutzung der unterschiedlichen thermischen Stabilität bzw. eine Beschreibung der Verlaufsdynamik thermischer Gewichtsverluste zwischen 200 °C und 450 °C, d.h. im Hauptzerfallsbereich biologisch umsetzbarer Komponenten.

3.2.3 Quantifizierung von humifizierten, biologisch schwer umsetzbaren bzw. inerten, thermisch stabilen, tonabhängigen Komponenten der OBS

Grundlagen: Tonabhängig akkumulierte Komponenten der organischen Bodensubstanz gelten als biologisch schwer abbaubar und werden daher den humifizierten Komponenten zugerechnet, die sich während der Bodengenese anreichern. Dies zeigt sich nach KÖRSCHENS insbesondere in der Bedeutung des Tongehaltes für den C-Gehalt in Nullparzellen landwirtschaftlicher Dauerversuche, aber auch in vielen anderen Untersuchungen. Thermisch identifizierbare Komponenten der organischen Bodensubstanz, die mit dem Tongehalt korrelieren, werden daher als humifiziert und biologisch schwer abbaubar angesehen.

Humifizierte Bestandteile sind insbesondere für die Bewertung von Entwicklungsprozessen der Böden wichtig und für ihre Filter- und Regulationsfunktionen verantwortlich. Die Quantifizierung humifizierter Bestandteile ist daher für die Bewertung von ackerbaulich und forstwirtschaftlich genutzten Böden ebenso relevant, wie für die Untersuchung von Grünland, Brache- und Sukzessionsflächen, kontaminierte Standorte und urbanen Böden, das Verhalten von Schadstoffen, für Bewertungen des Wasser- und Stoffhaushaltes sowie andere Fragestellungen.

Enge Korrelationen thermischer Gewichtsverluste zum Tongehaltes treten bevorzugt um 110 °C und um 520 °C auf. Die Gewichtsverluste um 110 °C werden hauptsächlich durch Verdunstung gebundenen Wassers hervorgerufen. Sie dienen bevorzugt zur Bestimmung des Tongehaltes (s. Abschnitt Bestimmung von Bodeneigenschaften). Die Gewichtsverluste um 520 °C dokumentieren hingegen Zerfallsprozesse organischer Substanzen. Die Substanzen, die diese Gewichtsverluste verursachen, werden wegen ihrer Beziehungen zum Tongehalt als humifiziert angesehen.

Bestätigt wurde diese Interpretation durch Gegenüberstellung thermischer Analysen von frischen Bodenproben mit solchen, die unter Laborbedingungen unter optimalen Umsatzbedingungen lange Zeit inkubiert wurden. Dabei zeigte sich, dass sich die Gewichtsverluste oberhalb von 500 °C nicht ändern. Biologisch stabile Komponenten unterscheiden sich demnach von biologisch umsetzbaren Komponenten auch durch ihre thermische Stabilität.

Abb. 4 dokumentiert die mittlere Zerfalldynamik tonabhängiger Komponenten von Bodenproben (gebundenes Wasser und humifizierte Bestandteile). Sie wurde an Hand der Bestimmtheitsmaße von Korrelationen thermischer Gewichtsverluste zu klassisch bestimmten Tongehalten erstellt.

Ein Vergleich von Abb. 4 mit Abb. 3 bestätigt die größere thermische Stabilität humifizierter im Vergleich zu biologisch umsetzbaren Komponenten. Zugleich wird eine Überlagerung umsetzbarer mit humifizierten Komponenten deutlich. Diese Überlagerung ist bei einzelnen Proben sehr unterschiedlich.

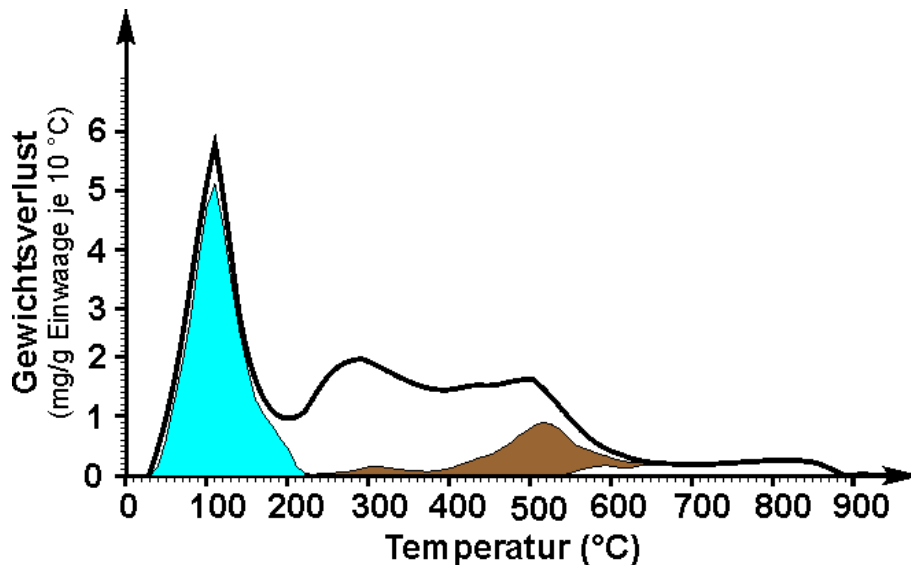


Abb. 4: Mittlere Anteile gebundenen Wassers (blau) und humifizierter organischer Komponenten (braun) am thermischen Gewichtsverlust von Bodenproben

Bestimmungsmöglichkeiten

1. Eine **Quantifizierung humifizierter Komponenten** ist über die Gewichtsverluste im Temperaturbereich von 520 °C bis 530 °C möglich.

Allerdings ist diese Bestimmung im Vergleich zum Indikator für umsetzbare Substanz weniger genau (wegen stärkerer Überlagerungen mit umsetzbaren Komponenten). Neben umsetzbaren Komponenten zählen thermisch stabile, bodenfremde organische Substanzen (z.B. Kohlenstoff aus Schlacken, Kohlen etc.) zu den wichtigsten Störfaktoren. Dies lässt sich oft sehr einfach an Hand der Beziehungen zu biologisch umsetzbaren Komponenten und zur Menge gebundenen Wassers nachweisen. Detaillierte Ausführungen hierzu finden sich im Abschnitt 3.3. (Diagnostik von Bodenveränderungen) und 5 (Fehlerprüfung).

Außerdem erfasst der Indikator nur einen Teil der humifizierten Komponenten. Er ist daher nur als relative Größe verwendbar.

2. Die **Gesamtmenge humifizierter Komponenten** lässt sich durch Einbeziehung weiterer Temperaturbereiche bestimmen. Die Auswahl dieser Temperaturbereiche basiert auf einer Gegenüberstellung von Ergebnissen zum C-Gehalt von Nullparzellen landwirtschaftlicher Dauerversuche mit thermogravimetrischen Daten. Nach Renger, Körschens, Siewert und Springob (2001) kann unter Verwendung folgender Regressionsgleichung der Gehalt an inerten, humifizierten Kohlenstoffs bestimmt werden:

$$C_{\text{humifiziert}} = 0.42 * C_{\text{org}} + 1.92 * \text{GV1} - 1.22 * \text{GV2} + 0.26$$

mit $C_{\text{humifiziert}}$: Menge humifizierter Komponenten in %

C_{org} : Menge des Gehaltes an organischem Kohlenstoff im Boden in %

GV1: thermische Gewichtsverluste von 170 bis 180 °C in mg/g Einwaage

GV2: thermische Gewichtsverluste von 510 bis 520 °C in mg/g Einwaage

Mit dieser Methode werden ca. 97 % der Varianz des Gehaltes an inerten C in landwirtschaftlichen Dauerversuchen erfasst. Inwieweit dies auch auf Bestimmungen des inerten C in naturnahen Böden zutrifft, war bisher nicht feststellbar da geeignete Untersuchungsobjekte fehlen.

3. **Alternativen** zur Bestimmung der Gesamtmenge humifizierter Komponenten bestehen in der Ausnutzung multipler Korrelationen (z.B. Beziehung der OBS-Menge zum C-Gehalt und zum Tongehalt). Die Verifikation und Entwicklung dieser Auswertalgorithmen ist noch nicht

abgeschlossen. Auf damit verbundene Möglichkeiten wird daher hier nicht näher eingegangen.

Außerdem lassen sich humifizierte Bestandteile als Summe aller thermisch erfassten Komponenten beschreiben, die mit dem Tongehalt korrelieren. Auch diese Auswertemöglichkeiten sind noch nicht abschließend untersucht.

3.2.4 Bestimmung des Humifizierungsgrades

Der Humifizierungsgrad ist eine sehr uneinheitlich definierte Größe zur Beschreibung der qualitativen Zusammensetzung der OBS. Inhalt und Verwertbarkeit sind von der jeweils verwendeten Methode abhängig, verallgemeinerungsfähige Aussagen schwierig. Meist dient die Bestimmung des Humifizierungsgrades der Lösung ausgewählter praktischer Fragestellungen, wie z.B. der Bewertung von Umsatzprozessen, der Beschreibung von Unterschieden zwischen Standorten, der Diagnostik von Veränderungen von organischen Rückständen bei der biologischen Umsetzung, Kompostierung etc.. In diesem Kontext ist der Humifizierungsgrad oft auch nur ein Synonym für „Zersetzungsgrad“ der organischen Bodensubstanz – ein Begriff, dessen Inhalte ebenfalls von den verwendeten Methoden abhängig ist.

Im Folgenden wird daher nur auf Beispiele zu den am weitesten verbreiteten Methoden zur Bestimmung des Humifizierungsgrades von Mineralböden eingegangen.

1. Verhältnis OBS-Menge zum C-Gehalt:

Grundlagen: Nach DIN – Norm wird bei der Glühverlustbestimmung von Bodenproben üblicherweise ein Koeffizient von 1.724 zur Umrechnung von Gewichtsverlusten der organischen Bodensubstanz auf den C-Gehalt verwendet. Dieser Koeffizient ist nur für tonarme Böden anwendbar und variiert in Abhängigkeit von mehreren Faktoren der Bodenbildung. Er setzt einen C-Gehalt von 58 % in der organischen Substanz voraus.

So werden insbesondere bei organischen Auflagen, aber auch in Proben mit hohen Anteilen an biologisch abbaubaren organischen Bestandteilen höhere Koeffizienten ermittelt (geringere C-Gehalte). In der klassischen Humusanalytik wird daher an Stelle der Annahme eines konstanten Faktors das Verhältnis von Gesamtmenge an OBS zum C-Gehalt als Maß für die Humifizierung verwendet. Dabei sind Koeffizienten von unter 1.5 bis über 5 möglich (je nach Bestimmungsverfahren und Literaturquelle; ein Koeffizient von 5 entspricht z.B. einem C-Gehalt von 20 % und wird unter Berücksichtigung gebundenen Wasser ermittelt, ein Koeffizient von 1.5 entspricht hingegen einem C-Gehalt von 66 %. Er wird häufig in kohlehaltigen Böden sowie in Rückständen nach Extraktion der OBS mit Natriumpyrophosphat gefunden).

Bestimmungsmöglichkeiten: Die TGBA beinhaltet sowohl eine Bestimmung des C-Gehaltes, als auch des Glühverlustes. Darauf aufbauend ist eine Berechnung des Humifizierungsgrades ohne zusätzliche analytische Aufwendungen möglich. Eine Anpassung der Ergebnisse an unterschiedliche Methoden ist nach bisher vorliegenden Erfahrungen durch Variation der Temperaturgrenzen für die Bestimmung des Glühverlustes unproblematisch (s. oben).

2. Verhältnis umsetzbarer zu humifizierten Komponenten:

Grundlagen: Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung des Grades der Humifizierung besteht in der Berechnung eines Verhältnisses umsetzbarer zu humifizierten Komponenten. Dieses Verhältnis ist vor allem interessant, weil die Menge umsetzbarer Komponenten in Böden nicht nur von der Zufuhr und der Intensität von Abbauprozessen abhängig ist, sondern auch vom Tongehalt, Bodentyp, der Klimaregion und anderen Faktoren.

Ein Vergleich von Absolutgehalten umsetzbarer Substanzen ist daher meist schwierig bzw. wenig sinnvoll, wenn Böden unterschiedlicher Klimate, Nutzungsrichtungen und geologischer Substrate verglichen werden sollen. Die Menge humifizierter Komponenten wird jedoch oft

von gleichen Bodenbildungsfaktoren beeinflusst, wie die der biologisch umsetzbaren Bestandteile. Durch die Verwendung eines Verhältnisses umsetzbarer zu humifizierte Komponenten lassen sich daher Wirkungen einzelner Bodenbildungsfaktoren nivellieren, so dass ein des Versorgungsgrades mit biologisch umsetzbarer Substanz erleichtert wird.

Die unterschiedliche Bedeutung einzelner Faktoren (z.B. Bedeutung des Tongehaltes) für umsetzbare und humifizierte Komponenten läßt sich dabei durch zusätzliche Auswertelgorithmen korrigieren. Diese Option steht nur bei der TGBA ohne zusätzliche analytische Aufwendungen zur Verfügung.

Bestimmungsmöglichkeiten: Sowohl humifizierte, als auch biologisch umsetzbare Komponenten sind thermogravimetrisch bestimmbar. Nach bisherigen Erfahrungen bietet das Verhältnis des Indikators umsetzbarer Komponenten zur Gesamtmenge humifizierter Bestandteile der OBS die besten Ergebnisse, weil bei diesem Verhältnis die entscheidenden Größen mit der höchsten Genauigkeit bzw. Zuverlässigkeit erfaßt werden. Jedoch sind Veränderungen im Rahmen der Weiterentwicklung und der Suche nach besseren Auswertelgorithmen für die Bestimmung umsetzbarer und humifizierter Komponenten wahrscheinlich. Insbesondere ist eine Berücksichtigung der Qualität umsetzbarer Komponenten sinnvoll.

Für die Bewertung von ackerbaulich genutzten Böden ist nach eigenen Erfahrungen das Verhältnis der Indikatoren umsetzbarer und humifizierter Komponenten oft hilfreich. Abb. 5 dokumentiert hierzu einen Vergleich von Böden aus der russischen Tiefebene. Ungeachtet sehr großer regionaler Unterschiede im Absolutgehalt an umsetzbaren Komponenten wird die reduzierende Wirkung des Ackerbaus auf umsetzbare Komponenten unabhängig von Klimazonen und unterschiedlichen Substraten deutlich erkennbar.

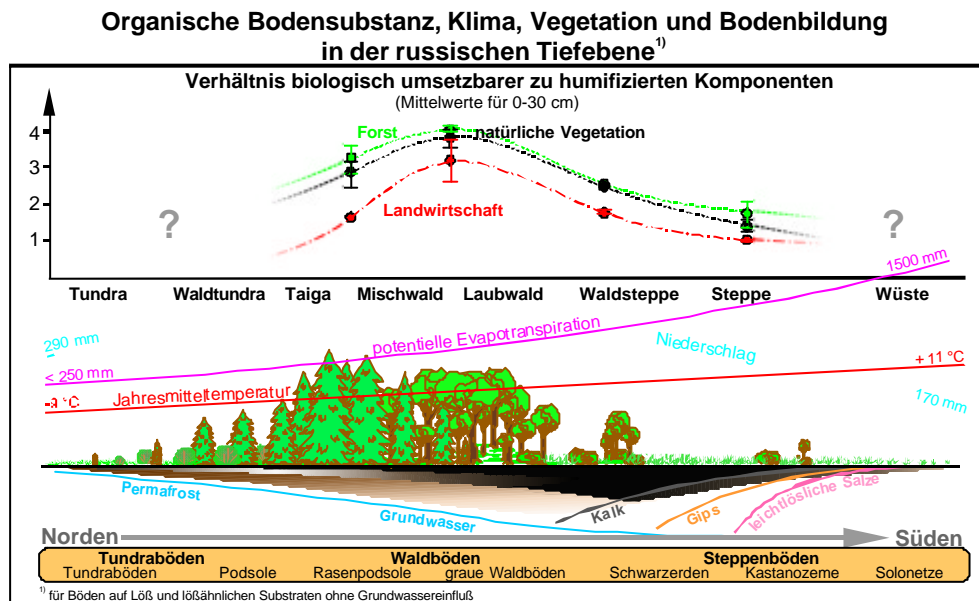


Abb. 5: Beziehungen des Verhältnisses umsetzbarer zu humifizierten Komponenten (Qualitätsindex der OBS) zu Klima, Vegetation, Bodengenese und Bodennutzung in der russischen Tiefebene (aus Siewert, 2001)

3. Alternative Möglichkeiten sind sehr vielfältig und bisher hinsichtlich ihrer Aussagefähigkeit und Realisierbarkeit noch nicht untersucht.

3.3. Diagnostik von Bodenveränderungen

Für viele aktuelle Probleme des Boden- und Umweltschutzes ist eine Definierbarkeit von Abweichungen von einem ursprünglichen Zustand des Bodens wünschenswert. Damit verbundene Fragen sind bisher nur unbefriedigend gelöst.

Bei umfangreichen Untersuchungen natürlicher und naturnaher Böden mittels Thermogravimetrie fanden sich jedoch Beziehungen zwischen einzelnen Komponenten, die ausschließlich für naturnahe, vom Menschen wenig oder nicht veränderte Böden charakteristisch sind. Bei ackerbaulicher und forstwirtschaftlicher Bodennutzung, in Rieselfeldern, auf kontaminierten Standorten fanden sich bisher stets charakteristische Abweichungen in unterschiedlichen Ausmaßen. Sie sind Grundlage der Diagnostik von Bodenveränderungen.

Insgesamt handelt es sich um 5 bilaterale und 3 multiple Beziehungen. Werden parallel klassische Bestimmungen von Bodeneigenschaften durchgeführt, lassen sich 9 weitere Beziehungen nutzen. In diesem Fall weisen Unterschiede zwischen thermogravimetrisch und klassisch bestimmten Bodeneigenschaften auf Veränderungen in den Temperaturbereichen hin, die für die thermogravimetrische Bestimmung verwendet wurden.

Nachteilig ist bei dieser Verfahrensweise die Tatsache, dass Beziehungen zwischen Komponenten auf Komponenten aufbauen, die lediglich durch einen Temperaturbereich definiert sind. Nur in wenigen Fällen handelt es sich dabei um Temperaturbereiche, die zur Diagnostik von Komponenten verwendet werden und somit stofflich definierbar sind. Die Interpretation festgestellter Abweichungen wird dadurch erschwert.

Desweiteren sind bei Abweichungen von Korrelationen Mehrfachinterpretationen möglich. Dies läßt sich durch Einbeziehung weiterer Beziehungen kompensieren. Mit der Häufigkeit und Intensität von Störfaktoren der Bodenbildung wird daher die Interpretierbarkeit des Datenmaterials schwieriger. Darüber hinaus fehlen oft Erfahrungswerte zu charakteristischen Abweichungsmustern bei gleichzeitiger Verwendung mehrere Beziehungen.

Auf Grund dieser Einschränkungen sind bisher lediglich Wirkungen des Ackerbaus auf die Menge umsetzbarer Komponenten hinreichend untersucht. Betreffs der Diagnostik bodenfremden Kohlenstoffs liegen erste, sehr positive Erfahrungen vor.

4. Bestehende Einschränkungen

Die thermogravimetrische Analyse ist ohne Einschränkungen für beliebige Proben anwendbar. Die hier dargestellten Auswertelgorithmen wurden jedoch für Mineralböden ohne Grund- und Stauwassereinfluss entwickelt und geprüft. Alle über diese Proben hinaus gehenden Anwendungen der Auswertelgorithmen unterliegen der Verantwortung des Nutzers und sind Gegenstand der Weiterentwicklung (s. folgender Abschnitt).

5. Fehlerprüfung

Die computergestützte Auswertung der thermogravimetrischen Analysendaten ermöglicht eine umfassende Diagnostik von Fehlern, wodurch viele Nachteile einer indirekten Bestimmung ausgeglichen werden. Folgende Routinen wurden in das Auswerteprogramm bisher implementiert und stufenweise ausgeführt:

- Prüfung auf Einhaltung von Eichbereichen für die Bestimmung von Bodeneigenschaften (alle Temperaturbereiche für die Bestimmung aller Bodeneigenschaften)
- Vergleich der Ergebnisse von Mehrfachbestimmungen von Bodeneigenschaften
- Auftreten kritischer Abweichungen von Böden in naturnahen Ökosystemen in einzelnen Temperaturintervallen oder –bereichen

Beim Feststellen von Abweichungen werden je nach Art und Größe des Fehlers sowie der Häufigkeit von Abweichungen Warnungen ausgegeben (z.B. Eichbereichsüberschreitungen), die Ergebnisse als unbrauchbar gekennzeichnet (z.B. Angaben zum C-Gehalt bei Beimengungen an bodenfremden Kohlenstoff) oder die Berechnung von Ergebnissen unterbunden (Bestimmung des Humifizierungsgrades (z.B. beim Fehlen verwertbarer Angaben zu einzelnen Komponenten). Nutzeroptionen ermöglichen eine Anpassung der Fehlerbearbeitungsroutinen.

Vorgesehen ist eine Ergänzung durch Suche nach charakteristischen Peaks (bei der Bodenanalyse nahezu immer Anzeichen einer Störung der Analyse oder für Beimengungen an bodenfremden oder seltenen Substanzen) und die Integration einer mathematischen Kompensation von Wirkungen hoher Karbonatgehalte auf die Bestimmungsergebnisse humifizierter Komponenten.

Nachteil dieser Vorgehensweise ist die damit verbundene Begrenzung der Aussagefähigkeit von TGBA - Analysen. Werden z.B. untypische Proportionen zwischen Komponenten der OBS ermittelt, werden diese als Anzeichen einer Störung gewertet und entsprechende Hinweise ausgegeben. Diese Interpretation ist ein attraktives Anwendungsgebiet der TGBA. Sie führt allerdings zu einer Beschränkung der Auswertung von Bodeneigenschaften, weil mit dem Grad der Störung die Unsicherheit der Bestimmung wächst. Nach bisher vorliegenden Erfahrungen sind Ergebnisse zur Bestimmung humifizierter Komponenten und des Karbonatgehaltes am häufigsten betroffen. Ursache ist vermutlich die Akkumulation thermisch stabiler Verbindungen (Ruß, Asche, etc.) in Untersuchungsobjekte der heutigen Umweltforschung. Auch die Bestimmung des C-Gehaltes über breite Temperaturbereiche ist häufig verändert, während die C-Bestimmung über den Temperaturbereich 350-360 °C auch bei großen Störungen nur selten falsche Ergebnisse liefert. Eine Unterscheidung ist im Einzelfall aber nicht möglich. Dadurch begrenzt die Fehlerprüfung das Anwendungsspektrum der TGBA.

6. Kosten der Analyse

Für die Anwendbarkeit eines neuen Verfahrens sind neben der Aussagefähigkeit die zu erwartenden Kosten ausschlaggebend. Folgende Aufstellung gibt dazu einen ersten Überblick:

a) Aufwendungen für die Analyse

- 6.1.1.1 Gerätebeschaffung: ca. 65 000 € (einschließlich Computer, Software und 15 000 € für Probenwechsler für vollautomatischen Betrieb)
- 6.1.1.2 Zubehör: komplett in Gerätebeschaffung enthalten
- 6.1.1.3 Verbrauchsmittel für die Analyse: keine (außer Strom und Luft, siehe 4.)
- 6.1.1.4 Stromkosten: ca. 1 KW, d.h. bei Dauerbetrieb 9000 KWh pro Jahr oder ca. 2000 € pro Jahr (bei 0.2 €/KWh)
- 6.1.1.5 Reparaturen, Ersatzbeschaffungen für Verschleißteile, geringfügige Verbrauchsmittel (Kühlmittel für Thermostat, Kieselgel zur Lufttrocknung, NaCl für Probenkonditionierung) und Zubehör: ca. 1000 €/Jahr
- 6.1.1.6 Arbeitsaufwendungen pro Analyse (ohne Kosten für Probeaufbereitung: Lufttrocknung und Siebung auf 2 mm), einschließlich Probenmanagement, Konditionierung,

Einwaage, Start der Analyse, Pflege des Analyseprotokolls, Kopie der Ergebnisdaten, Beseitigung von Störungen): ca. 15 min, geschätzte Gesamtkosten ca. 8 €

b) Kalkulation Analysenpreis bei dreijähriger Nutzungsdauer einer Thermowaage

- 6.1.1.1 Abschreibungskosten 22000 € pro Jahr zuzüglich ca. 3000 € für Verbrauchsmittel, Strom und Reparaturen.
- 6.1.1.2 Analysenkapazität im vollautomatischen Betrieb: 40 Analysen pro Woche bzw. 1500 Analysen pro Jahr (unter Berücksichtigung von eventuellen Ausfall- und Urlaubszeiten).
- 6.1.1.3 Arbeitsaufwendungen für die Analyse: 10 € pro Analyse: $1500 * 10 \text{ €} = 15\ 000 \text{ €}$
- 6.1.1.4 Jährliche Gesamtkosten: $22 \text{ T€} + 3 \text{ T€} + 15 \text{ T€} = 40 \text{ T€}$ (für 1500 Analysen pro Jahr).

Bei 1500 Analysen wäre somit ein Betrieb ab **30 € pro Analyse** (einschließlich MWST) **kostendeckend**^{*)} ($36\ 000 \text{ €} / 1500 \text{ Analysen} + 16 \text{ \% Mehrwertsteuer}$). Dieser Preis liegt deutlich unterhalb der üblichen Kosten für eine Bestimmung der Bodeneigenschaften.

Die TGBA liefert jedoch nicht nur Bodeneigenschaften, sondern auch Ergebnisse zur OBS und zu Veränderungen der Böden, die mit anderen Verfahren mit vertretbarem Aufwand gegenwärtig nicht zu realisieren sind.

Eine deutliche Reduktion der Analysenkosten ist bei Verkürzung der Analysendauer bzw. Erhöhung der Anzahl von Analysen pro Jahr oder mit einer durchaus realistischen Verlängerung der Nutzungsdauer der Thermowaage (verringerte Abschreibung) möglich.

^{*)} Für die kommerzielle Nutzung der TGBA ist eine Softwarelizenz der Mettler-Toledo GmbH erforderlich.