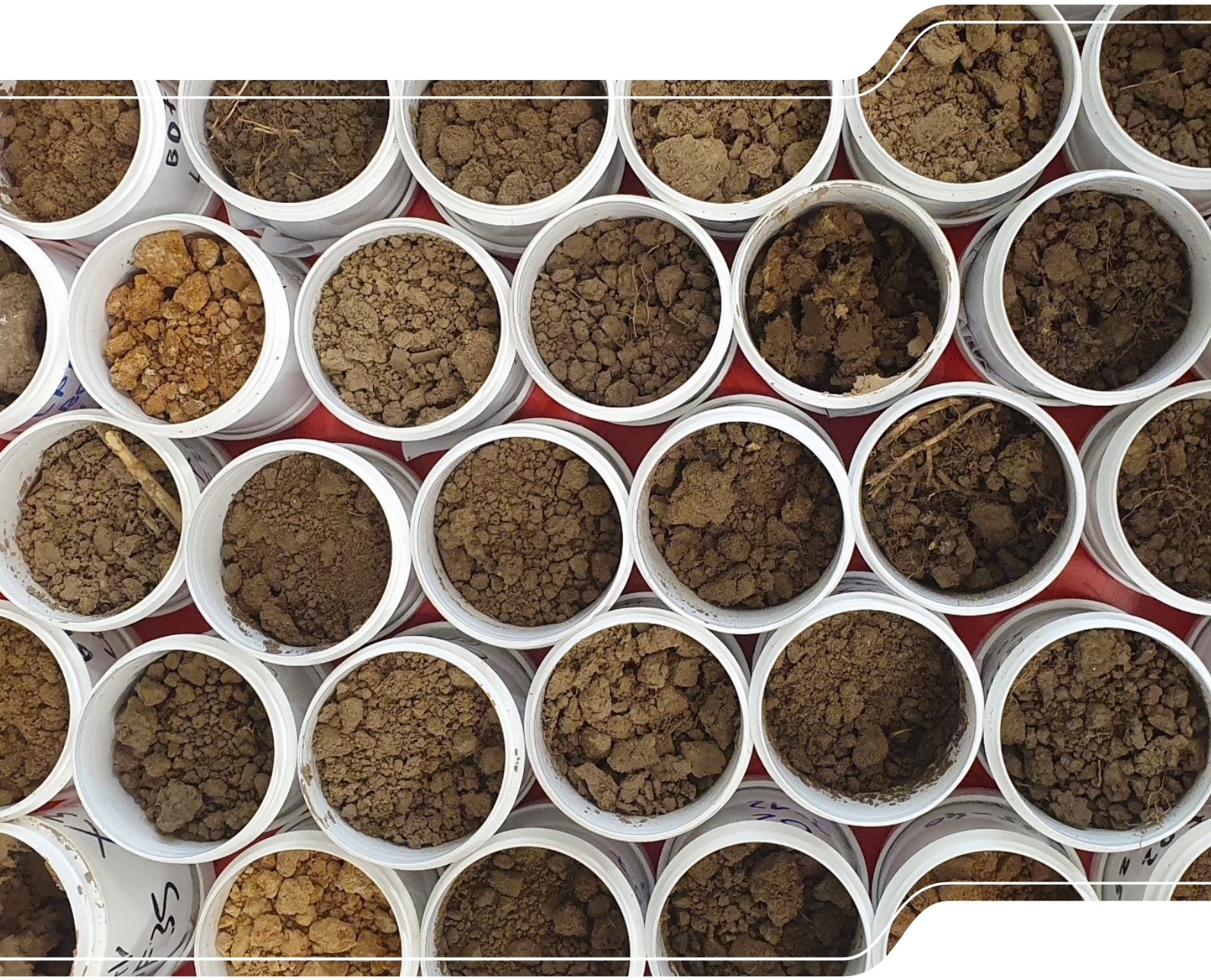
LANDESAMT FÜR UMWELT,
LANDWIRTSCHAFT
UND GEOLOGIE

Freistaat
SACHSEN

Kohlenstoffuntersuchungen der Böden in Sachsen

Schriftenreihe, Heft 12/2025



Wissenschaftliche Studie zur Vorbereitung eines Monitorings der Kohlenstoffspeicherung der Böden relevanter Landnutzungssysteme in Sachsen und ihrer flächenhaften Darstellung (Vorstudie C-Monitoring)

Los 1:

Wissenschaftlich methodische Vorarbeiten und Leitfaden

Sean Adam und Conrad Jackisch, TU Bergakademie Freiberg

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 16
1.1 Anlass 16
1.2 Thematische Abgrenzung 17
1.3 Monitoringprogramme und Beprobungsstrategien 18
1.4 Probenahmestrategie 21
1.5 Bedeutung und Zusammensetzung von organischem Kohlenstoff in Böden 23
1.6 Methoden zur differenzierten Erfassung verschiedener Kohlenstoffpools 26
1.7 Gestufte thermische Analyse 27
1.8 Mid-DRIFT-Spektroskopie 29
1.9 Zusammenfassung 32
2 Entwicklung einer differenzierten C-Analytik 34
2.1 Methoden 34
2.1.1 Auswahl von Rückstellproben 34
2.1.2 Probenaufbereitung 36
2.1.3 Thermisch gestufte Analyse 36
2.1.4 Spektroskopie und Modellentwicklung 38
2.2 Ergebnisse der thermisch gestuften Analyse nach DIN 19539 / EN DIN 17505 42
2.2.1 Vergleich der Messvarianten 43
2.2.2 Informationsgehalt der organischen Kohlenstofffraktionen TOC400 und ROC 45
2.2.3 Beurteilung der Messgenauigkeit 48
2.2.4 Beurteilung des Messaufwandes und der Betriebskosten 51
2.2.5 Zusammenfassende Einschätzung der thermisch gestuften Analyse 52
2.3 Ergebnisse der midDRIFT-Spektroskopie 53
2.3.1 Spektrales Pre-Processing und dessen Einfluss auf die Vorhersagegenauigkeit der chemometrischen Modelle 55
2.3.2 Einfluss der Mahlgarnitur auf die Spektren und die Vorhersagegenauigkeit der chemometrischen Modelle 62
2.3.3 Beurteilung des Messaufwandes und Betriebskosten 67
2.3.4 Zusammenfassende Einschätzung der midDRIFT-Spektroskopie 68
3 Angepasste Probenahmestrategie und Erfassung der lokalen Heterogenität 70
3.1 Methoden 70
3.1.1 Frischprobenahme 70
3.1.2 Aufbereitung und Analyse der Frischproben 73
3.2 Ergebnisse und Diskussion 74

3.2.1 Bestimmung der Trockenrohdichte 74
3.2.2 Weitere bodenphysikalische Analysen 78
3.2.3 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts und der Kohlenstofffraktionen 80
3.2.4 Lokale Heterogenität 86
3.2.5 Validierung der chemometrischen Modelle zur Vorhersage von Bodeneigenschaften aus midDRIFTS-Spektren 87
3.2.6 Zusammenfassung 92
4 Analyse der zeitlichen Dynamik 94
4.1 Methoden 95
4.1.1 Probenauswahl 95
4.1.2 Aufbereitung und Analyse 97
4.2 Ergebnisse und Diskussion 97
4.2.1 Thermische gestufte Analyse 97
4.2.2 Mid-DRIFT-Spektroskopie 99
4.2.3 Trendanalyse 103
4.2.3.1 Allgemeine zeitliche und saisonale Verteilung der BDF-Probenahmen 103
4.2.3.2 Horizontansprachen und Beprobungstiefen 104
4.2.3.3 Saisonale Dynamik 109
4.2.3.4 Zeitliche Entwicklung 112
4.2.3.5 Vergleich des zeitlichen Trends bei tiefenstufenbezogener Aggregierung 118
4.3 Zusammenfassung der erweiterten Analyse von Rückstellproben und Trendanalyse 119
5 Zusammenfassung 121
5.1 Evaluierung der angewandten Methoden und Empfehlungen für das C-Monitoring 121
5.1.1 Probenahmestrategie 121
5.1.2 Probenaufbereitung 123
5.1.3 Physikalisch-chemische Fraktionierung 124
5.1.4 Thermisch gestufte Analyse 124
5.1.5 MidDRIFT-Spektroskopie 125
5.2 Leitfaden für ein robustes und informatives Monitoring der Kohlenstoffvorräte in Böden – Probenahmestrategie und Analytik 127
5.2.1 Probenahme 127
5.2.2 Probenvorbereitung 129
5.2.3 Kohlenstoffanalytik 130
5.2.4 Datenhomogenisierung und Integration von bestehenden Daten 131
6 Ausblick 132

Literaturverzeichnis **134**
A 1 **Schematische Darstellung der Workflows** **148**
A 2 **Analysekosten des soliTOC cube** **150**
A 3 **Evaluierung der chemometrischen Modelle für alle Zielvariablen** **152**
A 4 **Vertikale Profile weiterer chemometrisch bestimmter Bodenparameter für die vier Standorte der Frischprobenahme** **159**
A 5 **Zeitliche Trends - Aggregierung in Tiefenstufen** **162**

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Tiefenbezogene Beprobungsintervalle verschiedener Monitoringprogramme gegenüber den in dieser Studie beobachteten Tiefenverteilungen der Kohlenstoffvorräte 19
Abbildung 2: Räumliche Beprobungsschemata der Bodenzustandserhebung Wald (BZE, (Wellbrock et al., 2022), der Bodendauerbeobachtung (BDF) und des Monitoringkonzepts der USA (Spencer et al., 2011). 21
Abbildung 3: Konzeptionelle Darstellung der Kohlenstoff-Pools und deren Umwandlung im Boden adaptiert nach Lavallee et al. (2020) und Bösch et al. (2023). 24
Abbildung 4: Räumliche Verteilung der Rückstellproben über die BDF-Flächen. Alle Standorte mit hinreichender Proben- und Referenzdatenverfügbarkeit sind gelb dargestellt. Standorte, von denen Proben ausgewählt wurden sind blau umrahmt. Weitere BDF-Standorte ohne hinreichende Probenverfügbarkeit sind durch schwarze Kreuze dargestellt. 35
Abbildung 5: Korngrößenverteilung (links) und Histogramm des CORG-Gehalts (rechts) der in Frage kommenden und ausgewählten Proben des BDF-Datensatzes. 36
Abbildung 6: Vergleich der nach DIN 19539 und DIN 19539GS gemessenen TOC-Werte mit den CORG-Referenzwerten der BDF-Datenbank. 43
Abbildung 7: Vergleich der mittels DIN 19539 und DIN 19539GS bestimmten ROC-Gehalten (links) und TIC900-Gehalten (rechts). Logarithmierte Skalierung. 44
Abbildung 8: Gegenüber der Einwaage standardisierte Thermogramme der BDF-Rückstellproben gemessen nach DIN 19539 (links) und DIN 19539GS (rechts). Der grün hinterlegte Bereich bei der DIN 19539GS zeigt die Inertgasphase. 45
Abbildung 9: Scatterplot von gemessenem ROC gegenüber TOC und 10 %-Linie des Anteils ROC an TOC 46
Abbildung 10: Boxplots der TOC- (A), TOC400- (B), ROC-Gehalte (C) und ROC-Anteil am TOC-Gehalt (D) als Violinplots vergleichend für die Landnutzungen Acker und Grünland. 47
Abbildung 11: Boxplots der ROC-Anteile am TOC-Gehalt als Violinplots nach Haupthorizonten (links) und Tiefenstufen (rechts). 48
Abbildung 12: Basislinienkorrigierte Einzelspektren und mittleres Spektrum der Spektraldatenbank (rot). Eine Auswahl relevanter Absorptionsbänder ist hervorgehoben. Die Wellenzahl ist logarithmiert dargestellt, um den MIR-Bereich zu entzerren. 53

Abbildung 13: Normierte Verteilungskurven der mittels soliTOC gemessenen Kohlenstofffraktionen und Gesamtgehalte für Trainings- und Testsets. Dunkle Farben: Trainingsdaten, helle Farben: Testdaten, jeweils als skalierte Dichteverteilungen und Boxplots. 54
Abbildung 14: Darstellung der Trainings- und Testsets für den Gesamtkohlenstoffgehalt TC mit konvexer Hülle im Raum der ersten drei Hauptkomponenten (pc_1, pc_2, pc_3) der Hauptkomponentenanalyse. 55
Abbildung 15: Auswirkungen der verschiedenen Pre-Processing-Schritte auf die Spektren (Schema unten links): A1 – Rohspektren (spc) mit Offset in grau, A2 – Auswahl von 10 einzelnen Roh-Spektren (spc) aus A1, B – Savitzky-Golay-Glättung auf A2 (spc_sg), C – Basislinienkorrektur von B (spc_sg_bl_rs4), D – Standard-Normal-Variate von B (spc_sg_snv_rs4) durch Skalieren und Zentrieren der Spektren. E – erste Savitzky-Golay-Ableitung von B (spc_sg1d_rs4) zur Ableitung der Steigung der Peaks, F – zweite Savitzky-Golay-Ableitung von B (spc_sg2d_rs4) analog zu E. 56
Abbildung 16: Modellperformance für Pre-Processing-Kombinationen: spc_rs4 – Rohspektren, spc_sg_bl_rs4 – Savitzky-Golay-Glättung + Baseline-Korrektur, spc_sg_rs4 – Savitzky-Golay-Glättung, spc_sg_snv_rs4 – Savitzky-Golay-Glättung + Standard-Normal-Variate-Korrektur, spc_sg1d_rs4 – erste Savitzky-Golay-Ableitung, spc_sg2d_rs4 – zweite Savitzky-Golay-Ableitung. Rel. RMSEP – RMSEP der Modellläufe jeder Variable bezogen auf den mittleren RMSEP aller Modellläufe dieser Variable. 57
Abbildung 17: Vorhersagegenauigkeit der Zielvariablen als NRMSEavg (gegenüber dem Mittelwert der Beobachtungen normalisierter RMSE der Validierung mit Testdatensatz aller Modelle), gestaffelt nach Variablen auf der x-Achse. Schwarze Querbalken – NRMSEavg des jeweils besten Modells jeder Variable. Achsenskalierung logarithmiert. 58
Abbildung 18: Vorhersagen der Cubist-Modelle für Gesamtkohlenstoff und Kohlenstofffraktionen mit dem jeweils niedrigsten RMSEP der Validierung mit dem Testdatensatz (Beobachtung). 61
Abbildung 19: Vergleich der Spannen und Mittelwerte der aufbereiteten Spektren von 50 sowohl mit MM400 als auch mit GT300 gemahlenen Proben. 63
Abbildung 20: Einfluss des Mühlenwechsels auf die ersten beiden Hauptkomponenten (Comp. 1, Comp. 2) der Spektra. 63

Abbildung 21: Vorhersagen der besten Modelle für den Testdatensatz (n = 71) in schwarz und für den GT300-Datensatz (n = 50) in rot im Vergleich zu den Referenzwerten (Beobachtungen) verschiedener Parameter (Corg, TC, TOC, TOC400, ROC. TIC900, S – Sand, U – Schluff, T – Ton). 64
Abbildung 22: Mit MBL berechnete Vorhersagen gegenüber Referenzwerten (Beobachtungen) für ausge-wählte Parameter unter Nutzung ungespikter und gespikter Trainingsdatensätze. Schwarz: Testdatensatz, rot: GT300-Testdatensatz. 66
Abbildung 23: Schematische Darstellung der flächenhaften Probenahmepunkte im L-Shape (links) und Positionierung in den BDF-Flächen (rechts). 70
Abbildung 24: Schematische Darstellung der Probenentnahme: An der Profilwand ist links das tiefen-bezogene Entnahmemuster für Quicksampler-Proben (graue Quadrate) und das horizontbezogene Entnahmemuster für die gestörten (G) und ungestörten 100 cm^3- sowie 250 cm^3-Stechzylinderproben dargestellt. Rechts: Unterteilung der Rammkerne und Profilspaten zur Gewinnung der quasi-ungestörten Proben in der flächenhaften Beprobung. 72
Abbildung 25: Tiefenprofile der Trockenrohdichte TRD verschiedener Probenahmemethoden (schwarz) im Vergleich zu Referenzwerten (Stechzylinder) der Frischprobenahme (blau) und der Erstaufnahme der BDF-Flächen (orange, Forberg und Barth, 2020). 75
Abbildung 26: Standardabweichung der Trockenrohdichten für die beprobten Horizonte getrennt nach verwendeten Probenahmemethoden. 76
Abbildung 27: Vergleich der mittels Rammkern, Quicksampler und Profilspaten bestimmten Trockenrohdichten mit den Trockenrohdichten der parallel gewonnenen Stechzylinderproben..... 77
Abbildung 28: Übersicht der Korngrößenverteilung der BDF-Standorte während der Frischprobenahme. 78
Abbildung 29: Wassergehalt VWC (links) und hydraulische Leitfähigkeit logK (rechts) gegenüber dem Matrixpotential (pF). Die Linien sind die gefitteten bodenhydraulischen Modelle (biomodale PDI mit van Genuchten) der beprobten Horizonte an den einzelnen BDF-Standorten. 79
Abbildung 30: Tiefenprofile der TOC-Gehalte nach Probenahmemethoden (schwarz) im Vergleich zu Referenzwerten (gestörte Mischproben) der Frischprobenahme (blau) sowie CORG-Referenzwerte der Erstaufnahme (orange, Forberg und Barth, 2020). 80
Abbildung 31: Tiefenprofile der TOC400-Gehalte (grün), ROC-Gehalte (blau) und TIC900-Gehalte (orange). TOC400 (grün) ist in gestauchter Skalierung mit Faktor 1:10 gegenüber

ROC und TIC900 dargestellt. Der Linientyp kennzeichnet die Probenahmemethoden. 82
Abbildung 32: Tiefenprofile des ROC-TOC-Verhältnisses an den vier beprobten Standorten (BDF02, 23, 30, 35). Horizontale Linien zeigen die Spanne, Punkte den Mittelwert und Kreuze den Median des Verhältnisses für eine Tiefenstufe an (für alle Probenahmemethoden übergreifend). 83
Abbildung 33: Tiefenprofile der berechneten Kohlenstoffvorräte TOC nach Probenahmemethode (schwarz) im Vergleich zu Referenzwerten der Frischprobenahme (blau) sowie der Erstaufnahme (orange, Forberg und Barth, 2020). 84
Abbildung 34: Mittlere Kohlenstoffvorräte (TOC) berechnet aus Trockenrohdichten und TOC-Gehalten der Frischprobenahme nach Probenahmemethoden. Fehlerbalken zeigen die Spanne der berechneten Vorräte. Links sind die mit der Gesamt-Trockenrohdichte und rechts mit der Trockenrohdichte des Feinbodens berechneten Vorräte dargestellt (für Referenzwerte der Frischprobenahme und der BDF-Erstaufnahmen nur Gesamt-Trockenrohdichten verfügbar). Oben sind die Vorräte bis in eine Tiefe von 30 cm dargestellt, unten bis in eine Tiefe von 50 cm. 85
Abbildung 35: Kohlenstoffvorräte der einzelnen Probenahmepunkte (0–40 cm) gegenüber dem Abstand vom Koordinatenursprung X0. Mittlere bestimmte Vorräte sind für die vier Standorte als horizontale Linie dargestellt. Der Standardfehler ist als graue Schattierung dargestellt. 86
Abbildung 36: Semivariogramme für TOC400 (grün), ROC (blau) und TIC900 (orange) der beprobten BDF-Flächen (Daten der Rammkernproben). 87
Abbildung 37: Quantilgestaffelter RMSEP der Vorhersagen für Gesamtkohlenstoff (TC) und die Kohlenstofffraktionen (ROC, TOC, TIC900, TOC400) der Frischprobenahme als Boxplots (unten) und deren Verteilung in der spektralen Bibliothek (Mitte, mit vergrößertem Ausschnitt oben). 88
Abbildung 38: Vorhersagen der drei Modelltypen (PLS links, Cubist Mitte, MBL rechts) für den Gesamtkohlenstoff (TC) und die Kohlenstofffraktionen (TOC, TOC400, ROC, TIC900) für die vier BDF. 89
Abbildung 39: Tiefenprofile der berechneten Modellvorhersagen der Kohlenstofffraktionen (links – TOC400, Mitte – ROC, rechts – TIC900). 91
Abbildung 40: Screening der Bodenkohlenstoffgehalte (Corg in M-%) aus der BDF-Datenbank im zeitlichen Verlauf, Oben: Proben < 15 cm Bodentiefe; unten: Proben unterhalb 15 cm Tiefe. Regression als Lowess. 95

Abbildung 41: Probenahme-Jahre an den ausgewählten BDF-Flächen. Die Farbskala stellt die Anzahl der insgesamt verfügbaren Proben dar. 96
Abbildung 42: Probenahmetermine der Auswahl. Die Farbskala zeigt die Anzahl Proben pro Jahr und BDF. 96
Abbildung 43: Vergleich von nach DIN 19539 gemessenen TOC-Gehalten mit CORG-Gehalten der BDF-Datenbank. 97
Abbildung 44: Scatterplots der ROC-Gehalte gegenüber den TOC-Gehalten. BDF-Standorte sind farblich hervorgehoben. Links: Ackerstandorte, rechts: Grünlandstandorte. 98
Abbildung 45: Basislinienkorrigierte Spektren (spc_sg_bl_rs4) der für die erweiterte Analyse von Rückstellproben ausgewählten Proben mit farblicher Unterteilung nach BDF-Standorten. 99
Abbildung 46: Spektren dargestellt im Hauptkomponentenraum nach Hauptkomponentenanalyse der Standard-Normal-Variate-korrigierten (spc_sg_snv_rs4) Spektren. 100
Abbildung 47: Spearman-Rangkorrelationsmatrix der ersten drei Komponenten (Zeile und Spalte 1-3) der Hauptkomponenten-analyse mit den Kohlenstofffraktionen und ausgewählten weiteren Variablen. 101
Abbildung 48: Modellvorhersagen (cubist_spc_sg_snv-log1p… Modelle) gegenüber Messwerten für Kohlenstofffraktionen und Gesamtkohlenstoffgehalten. 102
Abbildung 49: Saisonale Verteilung der Probenahmezeitpunkte im BDF-Programm. 103
Abbildung 50: Saisonale Verteilung der Probenahmezeitpunkte über den gesamten Beprobungszeitraum für ausgewählte BDF getrennt nach Beprobungsart. 104
Abbildung 51: Unterschiedliche Ansprache und Beprobungstiefe einzelner Horizonte für flächenhafte Proben (FA, links) und Schurfproben (LA, rechts) für die BDF02. 105
Abbildung 52: Schematische Darstellung einer Verschneidung horizontbezogener Daten zu tiefenstufen-bezogenen Daten. 107
Abbildung 53: Verfügbare Datenpunkte (re-analysierte Proben) für die Zeitreihenanalyse der BDF02 für flächenhafte Proben (FA, oben links) und Schurfproben (LA, oben rechts). Unten: Davon Horizonte mit einheitlicher Beprobungstiefe (Ober- und Unterkante innerhalb ± 10 cm der Mediantiefen) sowie mit mindestens fünf Datenpunkten. 108
Abbildung 54: Saisonale Schwankungen der TOC-Gehalte der bereinigten Probenauswahl getrennt nach Standorten und Horizonten. 110
Abbildung 55: Saisonale Schwankungen der ROC-Gehalte der bereinigten Probenauswahl getrennt nach Standorten und Horizonten. 111

Abbildung 56: Zeitlicher Verlauf der gemessenen TOC-Gehalte der bereinigten Probenauswahl getrennt nach Standorten und Horizonten. 113
Abbildung 57: Zeitlicher Verlauf der gemessenen ROC-Anteile der bereinigten Probenauswahl. 114
Abbildung 58: Vergleich der durch die linearen Regressionsmodelle berechneten zeitlichen Trends von TOC400 gegenüber ROC für die betrachteten Horizonte aller Standorte. 115
Abbildung 59: Zeitreihe der CORG- und TOC-Gehalte für die Messdaten und die Modellvorhersagen mit linearer Regression. 117
Abbildung 60: Vergleich der Ansätze zur Datenbereinigung und -homogenisierung in Bezug auf die linearen Trends der TOC- bzw. CORG-Gehalte anhand der BDF22 und BDF33. 119
Abbildung 61: Leitfaden für die Probenvorbereitung und Analytik eines Monitorings der Kohlenstoffvorräte im Boden 130

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Nach DIN 19539 und DIN 19539GS gemessene Fraktionen und Gesamtkohlenstoff. 44
Tabelle 2: Messgenauigkeit und Wiederholbarkeit der Analyse nach DIN 19539. Auszug aus DIN 19539. 49
Tabelle 3: Berechnete Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bezogen auf eine Einwaage von 100 mg. 49
Tabelle 4: Konfidenzintervalle berechnet aus Wiederholungsmessungen des Hausstandards. 50
Tabelle 5: Vergleich der Wiederholungsmessungen (Labor-Messung) des zertifizierten DIN-Referenzstandards mit den theoretisch enthaltenen und vom Hersteller gemessenen Vergleichswerten (Elementar-Messung) 50
Tabelle 6: Validierungsstatistiken der nach RMSEP ausgewählten besten Modelle für jede Variable. 59
Tabelle 7: Vergleich der während der Frischprobenahme ermittelten Korngrößenverteilung (S – Sand, U – Schluff, T – Ton) mit den Referenzwerten der BDF. 79
Tabelle 8: Probenverfügbarkeit in der BDF-Datenbank, in dieser Studie analysierte Proben und für eine Zeitreihenanalyse sinnvoll nutzbare Datenpunkte 109
Tabelle 9: Beschreibung der verschiedenen Variablen für organischen Kohlenstoff. 116
Tabelle 10: Signifikante langfristige Trends der TOC-Gehalte berechnet für TOC und CORG der analytischen Messwerte und der chemometrischen Vorhersagen. 116

Abkürzungsverzeichnis

BDF	Bodendauerbeobachtungsflächen
BZE	Bodenzustandserhebung
BZE-LW	Bodenzustandserhebung auf landwirtschaftlichen Flächen
C_{ORG}	Organische Kohlenstoff (DIN ISO 10694 / DIN EN 13137)
Ct	Gesamter Kohlenstoff (Elementaranalyse)
midDRIFTS	Diffuse Reflektion Infrarot Fourier Transformierte Spektroskopie im mittleren Infrarotbereich
FAO	Food and Agriculture Organisation (Landwirtschaftsbehörde der Vereinten Nationen UN)
HWSD	Harmonised World Soil Database (Harmonisierte Bodendatenbank der FAO)
ICOS	Integrated Carbon Observation System
IIASA	International Institute for Applied Systems Analysis
ISCN	International Soil Carbon Network
KSSL	Kellog Soil Survey Laboratory (nationales, US-amerikanisches Bodenanalyseinstitut)
LfULG	Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
LUCAS	Landuse and land cover survey (harmonisierte europaweite Landnutzungs- und Vegetationsdaten)
MAOC	Mineral-assoziierter organischer Kohlenstoff
MBL	Memory Based Learner
OSSL	Open Soil Spectral Library
PLSR	Partial Least Squares Regression
POC/POM	Partikulärer organischer Kohlenstoff / Partikuläre organisches Material)
RMSEP	Wurzel des mittleren quadrierten Vorhersagefehlers (Root Mean Squared Error of Predictions)
ROC	Stabiler "recalcitrant" organischer Kohlenstoffpool (DIN 19539 / DIN EN 17505)
RPD	Verhältnis des Vorhersagefehlers zur Standardabweichung der Referenzwerte
TC	Gesamter Kohlenstoff (nach DIN 19539 / DIN EN 17505)
TIC_{900}	Anorganischer Kohlenstoffpool (DIN 19539 / DIN EN 17505)
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (nach DIN 19539 / DIN EN 17505)
TOC_{400}	Labiler organischer Kohlenstoffpool (DIN 19539 / DIN EN 17505)
TRD	Trockenrohdichte

Zusammenfassung

Bodenkohlenstoff spielt eine zentrale Rolle für zahlreiche Bodenfunktionen, als Indikator für Bodengesundheit und Landnutzungsmanagement sowie zur Einlagerung von atmosphärischem Kohlenstoff als Maßnahme zur Verminderung des Klimawandels. Daher wurde dieser wissenschaftlich-methodischen Analyse untersucht, wie eine künftig regelmäßige Erfassung der Kohlenstoffvorräte und ihrer Änderungen in den Böden Sachsens erfolgen kann. Der Schwerpunkt lag dabei auf der kombinierten Betrachtung der Prozessdynamik, analytischer Optionen und Probenahmestrategien um ein landesweites Kohlenstoff-Monitoring fachlich fundiert, praktisch durchführbar, mit anderen Monitoringprogrammen abgestimmt sowie weitreichend nachnutzbar vorzuschlagen.

Die vorliegenden Ergebnisse verdeutlichen die Notwendigkeit der Kohärenz von Bodendaten um diese effizient mit bestehenden nationalen und europäischen Monitoringprogrammen verknüpfen zu können. Daher wird eine einheitliche, tiefenbezogene Beprobung in möglichst konstanten Zeitintervallen und zu möglichst einheitlichen saisonalen Zeitpunkten empfohlen. Um die nachgewiesenen Gradienten in der Tiefenverteilung der Kohlenstoffgehalte erfassen zu können, wird empfohlen, insbesondere den Oberboden in hochaufgelösten Tiefenstufen (5–10 cm) zu beproben und die Auflösung im Unterboden zu reduzieren (20–30 cm Tiefenstufen). Im Zuge der Frischprobenahme zeigte sich die Rammkernsondierung für die volumengerechte Beprobung der bestehenden Monitoringflächen in der Landwirtschaft (BDF – Bodendauerbeobachtungsflächen des LfULG) als sehr geeignet zur Erfassung des Kohlenstoffgehalts und der Lagerungsdichte mit minimaler Deformation sowie einer hohen vertikalen Auflösung. Der Zeitaufwand und die Flächenstörung ist dabei für das Gewinnen von Rammkernen erheblich geringer als für das Anlegen eines Schurfes, was eine Erhöhung der Probenahmedichte (Raum und Zeit) im langfristigen Monitoring ermöglicht.

Unter dem Gesichtspunkt eines Kohlenstoffmonitorings, mit dem Anspruch einer Bewertung von relativ kurzfristigen Entwicklungen und eines hohen Probendurchsatzes, ist die differenzierte Bewertung unterschiedlicher Kohlenstoffpools im Boden notwendig. Als eine kostengünstige und schnelle Methode wurde hierfür ein thermisch gestuftes Verfahren (nach DIN 19539 mit dem Elementar soliTOC cube) getestet. Die grundsätzliche Eignung dieser Methode zur Bestimmung verschiedener Kohlenstofffraktionen im Zuge eines kontinuierlichen C-Monitoring konnte bestätigt werden. Parallel wurde die Methode der midDRIFT-Spektroskopie zur simultanen Bestimmung der Kohlenstofffraktionen sowie weiterer Bodeneigenschaften untersucht und eine regionale spektrale midDRIFTS-Bibliothek für landwirtschaftlichen Böden Sachsens aufgebaut. Insgesamt zeigte sich die midDRIFT-Spektroskopie als eine sehr vielversprechende ergänzende Methode, die die räumliche und zeitliche Abdeckung eines Bodenmonitorings durch eine schnelle und günstige Analytik merklich verbessern kann.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Beprobungsmethode, Probenaufbereitung und analytischen Bestimmung verschiedener Kohlenstoffpools im Boden flossen in den im Rahmen dieser Studie erstellten Leitfaden für ein robustes und informatives Monitoring der Kohlenstoffvorräte in Böden ein. Mit diesem Leitfaden steht eine wesentliche Grundlage zur Weiterentwicklung und Etablierung eines Kohlenstoffmonitorings in Böden Sachsen zur Verfügung.

1 Einleitung

1.1 Anlass

Bodenkohlenstoff spielt eine zentrale Rolle für zahlreiche Bodenfunktionen (GUBLER et al., 2019), als Indikator für Bodengesundheit und Landnutzungsmanagement (LIPTZIN et al., 2022; LORENZ und LAL, 2016) sowie zur Einlagerung von atmosphärischem Kohlenstoff als Maßnahme zur Verminderung des Klimawandels (BOSSIO et al., 2020). Daher hat das Sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG, Auftraggeber) ein Forschungs- und Entwicklungsvorhaben zur wissenschaftlich fundierten Erarbeitung einer konkreten Methodik für eine künftig regelmäßige Erfassung der Kohlenstoffvorräte und ihrer Änderungen in den Böden Sachsens vergeben.

Die vorliegenden Ergebnisse der wissenschaftlich-methodischen Vorarbeiten für ein langfristig angelegtes Kohlenstoff-Monitoring sächsischer Böden für relevante Öko- und Landnutzungssysteme wurden an der TU Bergakademie Freiberg auf Grundlage von internationaler Literatur, Rückstellproben der Bodendauerbeobachtung (BDF des LfULG) sowie eigenen Erhebungen an ausgewählten, landwirtschaftlichen Flächen erarbeitet. Der Schwerpunkt im Rahmen der Studie liegt auf der kombinierten Betrachtung der Prozessdynamik, analytischer Optionen und Probenahmestrategien um ein landesweites C-Monitoring fachlich fundiert, praktisch durchführbar, mit anderen Monitoringprogrammen abgestimmt sowie weitreichend nachnutzbar vorzuschlagen. Mit dieser methodisch-informativen Fokussierung auf die besonders exponierten landwirtschaftlichen Flächen, deren Kohlenstoffspeicherpotential bislang nicht ausgeschöpft wird (BOSSIO et al., 2020), ist ein Vergleich zu forstlichen Standorten und der dortigen Bodenzustandserhebung (BZE, RABEN et al., 2004; WELLBROCK et al., 2022) sowie zum Moorbodenmonitoring (MoMoK, FRANK et al., 2022; TIEMEYER et al., 2022) nur in Bezug zur vorliegenden Literatur gezogen worden.

Neben den hier entwickelten wissenschaftlich-methodischen Grundlagen wurde in einem zweiten Los der bestehende Datenbestand für eine landesweite Abschätzung und Darstellung der C-Vorräte ausgewertet (SCHERER und KREHER, 2025). Der Bezug zu einem präzisen, harmonisierten und verlässlichen Monitoring wird umso wichtiger, wenn vermeintlich verfügbare Datenprodukte wie SoilGrids und die harmonisierte World Soil Database massive Abweichungen von tatsächlichen Messungen beinhalten (TIFAFI et al., 2018).

1.2 Thematische Abgrenzung

Organischer Kohlenstoff im Boden ist eine komplexe Mischung von organischen Stoffen unterschiedlichen Alters, unterschiedlicher Stabilität, verschiedener Assoziation mit mineralischen Bodenbestandteilen (KÖGEL-KNABNER und RUMPEL, 2018) und unterschiedlicher Zugänglichkeit für zersetzende Mikroorganismen (LEHMANN und KLEBER, 2015). Der Aufbau von Kohlenstoffvorräten insbesondere in landwirtschaftlichen Böden zeigt großes Potential für die Kohlenstofffixierung (BEGILL et al., 2023). Zusätzlich können zahlreiche Bodenfunktionen durch den Aufbau eines gesunden Kohlenstoffpools gefördert werden (LIPTZIN et al., 2022). Das Zusammenwirken verschiedener Prozesse im Bodensystem für den Aufbau von Kohlenstoffvorräten ist jedoch komplex (ANGST et al., 2023).

Um den Zustand und das Potential der Kohlenstoffsequestration in Böden einzuschätzen und Methoden zu dessen Optimierung zu entwickeln, ist es nicht nur nötig eine quantitative, sondern auch qualitative Bestimmung des organischen Bodenkohlenstoffs durchzuführen. Um eine Monitoringstrategie mit verlässlicher Laboranalytik zu untersetzen und um die Entwicklung und Etablierung dieser beider Methoden vorzubereiten, haben wir die Literatur hinsichtlich gängiger Analyseverfahren und Prozeduren für diese beiden Methoden ausgewertet. Des Weiteren wurde der Stand der Wissenschaft bezüglich relevanter Prozesse und Fraktionen für die Kohlenstoffsequestrierung insbesondere in landwirtschaftlichen Böden zusammengefasst.

Unser Ziel ist es, eine standardisierte Methodik für eine kostengünstige, schnelle und differenzierte Bestimmung von organischen Bodenkohlenstoff für das Bodenmonitoring in Sachsen auszuarbeiten, die sich bestehenden Standards angleicht, eine behördliche Stellung der Analysen vorsieht und so die Verlässlichkeit, Vergleichbarkeit sowie rechtliche Belastbarkeit der gemessenen Größen gewährleistet.

Klassische, meist nass-chemische oder physikalische Analyseprozeduren sind in der Regel sehr zeitaufwändig (POEPLAU et al., 2018) und daher für ein flächendeckendes Monitoring mit hohem Probendurchsatz wenig geeignet. Neben der etablierten Elementaranalyse ist die Reflektionsspektroskopie im mittleren Infrarot eine vergleichsweise schnelle und kostengünstige Methode (CAMARGO et al., 2022), welche die zeitgleiche Bestimmung von organischem Bodenkohlenstoff, seiner Bestandteile sowie mehrerer weiterer relevanter Bodeneigenschaften wie Textur, Stickstoffgehalt oder Kationenaustauschkapazität ermöglicht (NOCITA et al., 2015; SANDERMAN et al., 2020). Des Weiteren bieten modernere gestufte thermische Analyseverfahren die Möglichkeit auf eine schnelle und einfache Weise zwischen verschiedenen Kohlenstofffraktionen zu unterscheiden (RENNERT und HERRMANN, 2022).

Neben der Analytik selbst sind auch die Probenahmestrategie und -methode entscheidende Faktoren für ein erfolgreiches Monitoring (ARROUAYS et al., 2018). Dies ist nicht nur eine Frage der Skala (SCHRUMPF et al., 2008), des statistischen Probenahme-Designs (BETTIGOLE et al., 2023) und der Anforderungen an

die benötigte Präzision der Messungen (POTASH et al., 2023) vor dem Hintergrund der Heterogenität im Boden. Auch wenn STOLBOVOY et al. (2005) einen entsprechenden Protokollvorschlag für die EU vorgelegt haben und mehrere Monitoringkonzepte für Böden aktuell bestehen (JACOBS et al., 2018, WELLBROCK et al., 2022), bleiben zentrale Fragen der methodischen Effizienz, Fehlertoleranz und Wiederholbarkeit, insbesondere, wenn Lagerungsdichte und Referenztiefe von essenzieller Bedeutung sind (WALTER et al., 2016), offen. Entsprechend adressieren wir auch diesen Aspekt, um die Laboranalytik mit einer optimalen Beprobungsmethode zu kombinieren.

1.3 Monitoringprogramme und Beprobungsstrategien

Die große Bedeutung des Bodenkohlenstoffs und ganz unterschiedliche Zielstellungen verschiedener Inventuren bzw. Dauerbeobachtungen führte zur Entwicklung verschiedener Monitoringkonzepten. Trotz des gesetzten Fokus auf die Kohlenstoffvorräte ist es bereits ein großer Unterschied, ob das Programm eher auf die Bewertung einzelner Praktiken auf Betriebsebene, auf die flächenbezogene Kartierung oder auf die Analyse der zeitlichen Entwicklung abzielt. Ungeachtet der verschiedenen Vorgaben zur Beprobungsart und Konzepten zum Umgang mit kleinräumiger Varianzen zeigt sich diese Vielfalt in der tiefenbezogenen Auflösung der Bodenprofile und stellt damit die Vergleichbarkeit der aufwändigen Erhebungen vor große Herausforderungen.

Die national flächendeckend durchgeführte Bodenzustandserhebung für landwirtschaftliche Flächen (BZE-LW, JACOBS et al., 2018), für Wälder, Forste und Moore (BZE-Wald, WELLBROCK et al., 2022) und die Bodendauerbeobachtung (BDF) des LfULG in Sachsen zur langfristigen Überwachung von Bodenveränderungen verwenden dabei aus verschiedenen Gründen einen unterschiedlichen Tiefenbezug (Abbildung 1). Die BZE-LW schreibt bei der Probenentnahme die Tiefenstufen 0–10 cm, 10–30 cm, 30–50 cm, 50–70 cm und 70–100 cm sowie zusätzliche horizontexakte Proben bei besonderer Abweichung der Horizonte von den Intervallen vor (JACOBS et al., 2018). Bei Böden mit hohem Humusgehalt der letzten Tiefenstufe ($h \geq 3$ nach Bodenkundlicher Kartieranleitung, AD-HOC-AG BODEN, 2005) erfolgt eine zusätzliche Probenahme bis in 2 m Tiefe. Die BZE-Wald erfordert die Beprobung des Auflagenhumus und darunter die Probenentnahme in 0–5 cm, 5–10 cm, 10–30 cm, 30–60 cm, 60–90 cm, 90–140 cm und gegebenenfalls 140–200 cm (WELLBROCK et al., 2022). Dabei wird immer von volumengerechter Probenentnahme als Standard ausgegangen, das heißt mit gleichzeitiger Erfassung des beprobten Volumens.

Die Bodendauerbeobachtung in Sachsen wurde zunächst auf Basis feldbodenkundlich erfasster Bodenhorizonte (horizontbezogene Probenahme) gestartet. Entsprechend kommt es in den Datenreihen zu veränderten Probenahmetiefen, wenn diese Horizonte unterschiedlich angesprochen wurden oder sich durch die Landnutzung veränderten (insbesondere beim Ap-Horizont). In den jüngeren BDF-Kampagnen wurde darauf reagiert und parallel tiefenbezogene Beprobungen durchgeführt, die die obersten

30 cm für Grünland in 10 cm-Schritten auflösen. Für Ackerflächen mit entsprechender bodenwendender Bearbeitung wurde auf die Unterteilung des Oberbodens verzichtet. Darunter wurde der Bereich 30–60 cm zusammen erhoben und nur vereinzelt tiefer fortgesetzt.

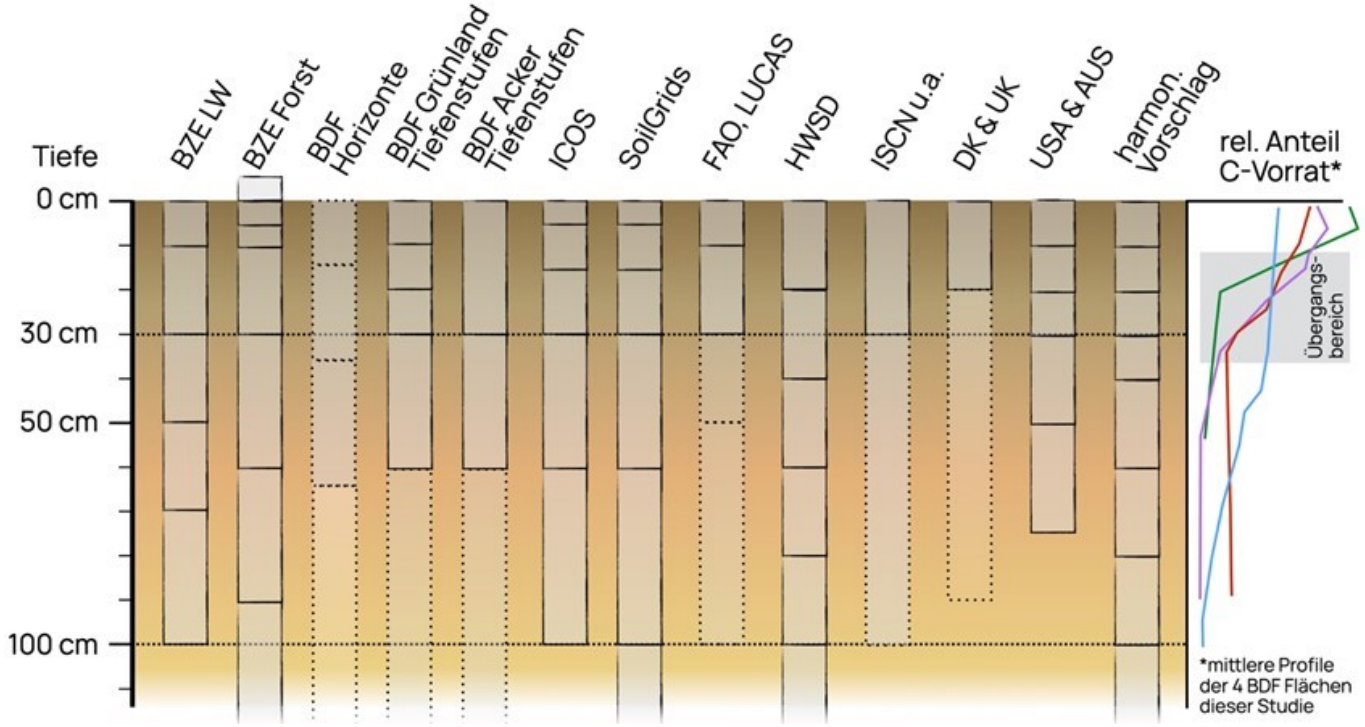


Abbildung 1: Tiefenbezogene Beprobungsintervalle verschiedener Monitoringprogramme gegenüber den in dieser Studie beobachteten Tiefenverteilungen der Kohlenstoffvorräte

Das europäische Kohlenstoff-Beobachtungsnetzwerk ICOS (Integrated Carbon Observation System) bezieht sich mit volumengerechten Proben aus 0–5 cm, 5–15 cm, 15–30 cm, 30–60 cm und 60–100 cm (ARROUAYS et al., 2018) genauso wie die globale Bodenkarte SoilGrids (HENGL et al., 2017) auf eine höhere Beprobungsdichte im Oberboden und ein hohes Maß an Standardisierung und auf die globale Grundlage für Bodenressourcen der FAO (World Reference Base for Soil Resources WRB, IUSS WORKING GROUP, 2015). Dem gegenüber steht die Harmonisierte Welt-Boden-Datenbank (FAO UND IIASA, 2023) mit sieben beprobten Bodenschichten in 0–20 cm, 20–40 cm, 40–60 cm, 60–80 cm, 80–100 cm, 100–150 cm und 150–200 cm Tiefe. Frühere Versionen betrachteten nur zwei Bodenschichten, was sich bis heute im Protokoll für die Messung, Überwachung, Berichterstattung und Verifizierung von organischem Bodenkohlenstoff in landwirtschaftlichen Landschaften (GSOC-MRV Protokoll, FAO, 2020) mit einer vorgeschriebenen Probenahme in 0–10 cm und 10–30 cm darstellt, die gegebenenfalls bis 1 m Tiefe "in angemessenen Schritten, z.B. 30–50 cm und 50–100 cm", erweitert werden können. Mit dem Schwerpunkt auf der flächenverteilten Inventarisierung der Bodeneigenschaften entspricht das auch der Basis für die Oberbodenerhebung EU LUCAS (Land Use/Cover Area frame statistical Survey, JONES et al., 2020).

Auch einzelne nationale Programme wie bspw. im Vereinigten Königreich (UK, ROBINSON et al., 2019), Australien (AUS, ROMÁN DOBARCO et al., 2023) und den Niederlanden (KNOTTERS et al., 2022) sowie das Internationale Bodenkohlenstoff-Netzwerk (ISCN, MALHORTA et al., 2019) beziehen sich auf pragmatische (Misch-)Proben aus der Referenztiefe 0–30 cm mit unterschiedlicher oder ohne weitere Spezifizierung. In Dänemark (DK) wurde sich in den ersten Inventuren sogar nur auf die obersten 0–20 cm bezogen (GUTIERREZ et al., 2023; KROGH et al., 2003). Die Monitoringstrategie für die USA löst die Profile sehr viel genauer in 0–10 cm, 10–20 cm, 20–30 cm, 30–50 cm und 50–75 cm auf (SPENCER et al., 2011).

Im Vorgriff auf beispielhafte Ergebnisse aus der vorliegenden Studie (Tiefenverteilung der Kohlenstoffvorräte an vier Standorten der Bodendauerbeobachtung, Abbildung 1, rechter Rand) zeigt sich, dass gerade um die hypothetische Referenztiefe von 30 cm herum die größten Änderungen im Profil des Bodenkohlenstoffvorrats stattfinden. Das wird sich im Rahmen der Frischprobenahme (Kapitel 3) auch im Hinblick auf die Zusammensetzung der Kohlenstoff-Pools im Übergang zwischen Oberboden und Unterboden zeigen (siehe Abbildung 32). Entsprechend haben wir hier einen harmonisierten Vorschlag eingebracht, der mit einer relativ hohen Auflösung die Vorteile der horizontbezogenen Erhebung mit den Vorteilen der tiefendefinierten Beprobung kombiniert (0–10 cm, 10–20 cm, 20–30 cm, 30–40 cm, 40–60 cm, 60–80 cm, 80–100 cm und weitere Tiefen nach Bedarf). Darauf gehen wir in der Zusammenfassung (Kapitel 5) näher ein.

Neben der Auflösung der Tiefe, gibt es auch verschiedene Konzepte zur Beprobung selbst und zur Erfassung der kleinräumigen Varianz. Während die BZE einen zentralen Schurf und 8 Satellitenproben auf einem Umkreis mit 10 m Radius erfordert (JACOBS et al., 2018; WELLBROCK et al., 2022, Abbildung 2 links), geht das Design in den USA von verschiedenen Abständen in einem triangulären Beprobungsmuster aus (SPENCER et al., 2011, Abbildung 2 rechts). Die BDF verfolgt einen sektoralen Ansatz. Dabei ist hervorzuheben, dass fast alle Konzepte volumengerechte Beprobungen mit Stechzylindern bzw. Sondierungen vorsehen, aber unterschiedliche Strategien zur Erstellung von Mischproben beinhalten. Zudem steht bei den eher flächenerfassenden Ansätzen (z.B. LUCAS oder praktische Referenzen auf Betriebseinheiten) eine einfache stratifiziert-randomisierte Beprobung im Vordergrund (d.h. verteilte Wiederholungsproben auf ähnlichen Bodeneinheiten). Für alle Designs ist die Wiederholbarkeit im Sinne des Monitorings mit möglichst geringen Eingriffen in den Boden am Messplatz relevant. Während BZE und BDF eine rotierende Anpassung der Satelliten (9°) bzw. Sektoren (22,5°) und damit eine Kohärenz der ansonsten gleichbleibenden Distanzschritte vorsehen, sieht das triangulierte Schema eine höhere Anzahl von geostatistisch auswertbaren Distanzen vor, die sich jedoch bei wiederholten Beprobungen leicht verlagern (SPENCER et al., 2011, Abbildung 2 rechts).

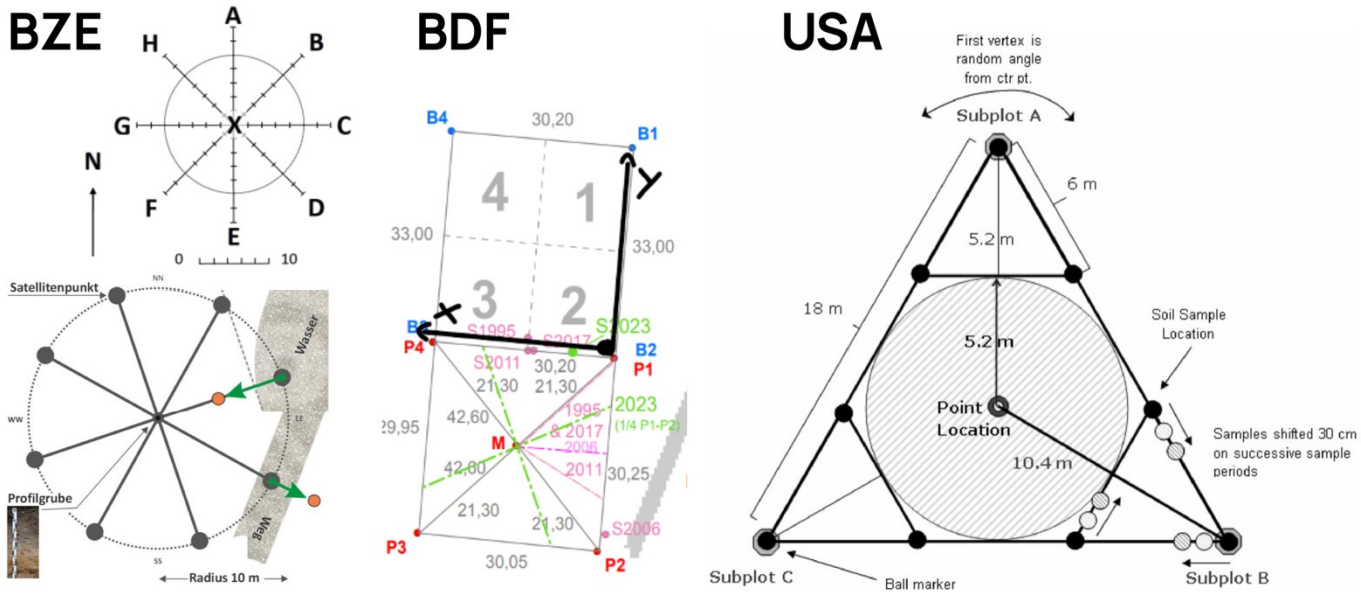


Abbildung 2: Räumliche Beprobungsschemata der Bodenzustandserhebung Wald (BZE, WELLBROCK et al., 2022), der Bodendauerbeobachtung (BDF) und des Monitoringkonzepts der USA (SPENCER et al., 2011).

1.4 Probenahmestrategien

Allgemein muss die Probenahmestrategie einerseits der räumlichen und zeitlichen Variabilität der Kohlenstoffbestandteile des Bodens, andererseits der Kohärenz und Praktikabilität der Beprobung selbst Rechnung tragen. Für die Erhebung eines Inventars der Kohlenstoffgesamtmenge muss neben den Kohlenstoffgehalten zudem die Bestimmung der Lagerungsdichte auf Grundlage einer volumengerechten Beprobung erfolgen (ICOS ECOSYSTEM THEMATIC CENTRE, 2023; WELLBROCK et al., 2022). Weil die Böden mit ihren Prozessen des Wasser- und Stofftransports und der Verwitterung Horizonte mit spezifischen Eigenschaften ausbilden, ist die Beprobung von tiefenaufgelösten Profilen häufig an Horizonten ausgerichtet. Allerdings sind auch diese Horizonte, die Packungsdichte und sogar die aktuell vorgefundene Mächtigkeit einer Dynamik im Jahreszyklus, mit Bodenbearbeitung und hinsichtlich einer langfristigen Entwicklung unterworfen.

Für die Beobachtung von Veränderungen des Kohlenstoffgehalts und der Zusammensetzung seiner Fraktionen werden Beprobungen bis mindestens 60 cm Tiefe empfohlen (CARTER und GREGORICH, 2007). Während die mineralischen Unterböden (> 30 cm) in der Landwirtschaft noch einen substantiellen Anteil am Kohlenstoffvorrat besitzen können (JACOBS et al., 2018), sind Veränderungen in größerer Tiefe (> 50 cm) selbst in dekadischen Abständen meist zu gering, um nachgewiesen zu werden (THÜNEN, 2023). Für den Oberboden und insbesondere hinsichtlich des labilen, sich schnell umsetzenden Pools sowie der Lagerungsdichte ist auch der Probenahmezeitpunkt innerhalb des Jahres- und Bearbeitungszyklus relevant, da eine Vielzahl von Faktoren wie die Verfügbarkeit von abgestorbener Biomasse, die Witterung (Temperatur, Niederschlag, Bodenfeuchte) sowie landwirtschaftliche Einflüsse (Düngung,

Fruchtfolge, Bearbeitung) die mikrobielle Aktivität und den labilen Kohlenstoffpool intrasaisonal beeinflussen können (GUBLER et al., 2019; ICOS ECOSYSTEM THEMATIC CENTRE, 2023; POEPLAU et al., 2020).

Neben der zeitlichen Entwicklung und Variabilität der Kohlenstoffpools unterliegen diese auch einer räumlichen Heterogenität, die mit Blick auf die pflanzlichen Einträge und die Umwandlungsprozesse grundsätzlich größer als die physikalische Heterogenität des Bodens angesehen werden muss. Die kleinräumige Heterogenität (Skalen von < 1 m) in landwirtschaftlichen Böden ist zum Teil erheblich und kann wie die kurzzeitige Dynamik klimatisch induzierte oder bewirtschaftungsbedingte Trends überschreiten (POEPLAU et al., 2022). GRÜNWALD et al. (2021) weisen auf Standardabweichungen von bis zu 86 % bei der Abschätzung der Kohlenstoffvorräte eines Horizontes an einem Standort hin. Daher ist es für ein Kohlenstoffmonitoring unerlässlich auch kleinräumige Variabilität zu erfassen, um mögliche räumliche Trends zu identifizieren und schlussendlich eine insgesamt sehr langsame zeitliche Entwicklung nicht zu überschatten.

Um eine Repräsentativität der Proben für einen Standort zu gewährleisten, muss ein Probennahmedesign gefunden werden, dass die Variabilität des Standorts hinsichtlich der relevanten Variablen mit mehreren Einzelproben erfasst, weil die Auswahl der Probenahmepunkte einen erheblichen Einfluss auf die tatsächlich gemessenen Werte haben kann (CARTER und GREGORICH, 2007). Trotz guter Gründe für das Herstellen von Mischproben zur Reduktion des laborseitigen Analyseaufwandes ist jede Mischprobe auch ein Verlust an Information über die tatsächliche Varianz oder externe Trends und bedeutet im schlechtesten Fall eine Erhöhung der Heterogenität der Probe selbst. Wir zielen daher für eine Monitoringstrategie für den Bodenkohlenstoff auf möglichst einfache Analyseverfahren mit hoher Präzision und hohem Probendurchsatz, um möglichst viele Einzelproben beibehalten zu können.

Neben der Bestimmung des Kohlenstoffgehalts selbst sind für die Erstellung eines Inventars der Menge an Kohlenstoff im Boden (Vorräte) zudem die Lagerungsdichte und die Verteilung beider Variablen über das Tiefenprofil mit volumengerechten Proben nötig. Eine oft verwendete Methode zur Bestimmung der Lagerungsdichte ist die Entnahme von Stechzylindern mit anschließender Bestimmung des Trockengewichts zum Volumen des Stechzylinders (LEBERT et al., 2004). Ungestörte Stechzylinderproben eignen sich darüber hinaus aber auch zur Ermittlung von Retentionsbeziehungen und der hydraulischen Leitfähigkeit (HOHENBRINK et al., 2023). Zur Entnahme der Stechzylinder ist jedoch das relativ zeitaufwendige Anlegen eines Schurfs oder offenen Profils nötig.

Als eine weitere Alternative zu Stechzylindern zur Probennahme von quasi-ungestörten Proben können auch andere volumengerechte Methoden verwendet werden. JACKISCH et al. (2017) haben dafür einen Quicksampler verwendet, der aus einem Metallzylinder (analog zu einem kleinen Stechzylinder) und

einem fest verbauten Kolbenaufsatz besteht. Ein zusätzliches Werkzeug zum Kalibrieren der Bruchkante der entnommenen Probe auf eine festgelegte Länge sichert ein klar definiertes, zylindrisches Probenvolumen. Der Kolben erlaubt anschließend den schnellen und einfachen Transfer des gewonnenen Probenmaterials in einen Probenbehälter (KSSL, 2022).

Neben der klassischen Entnahme von Stechzylindern existieren weitere Möglichkeiten zur Entnahme von quasi-ungestörten Proben. Die Relevanz von alternativen, zeitsparenderen Probenahmetechniken steigt dabei durch den Umstand, dass selbst Stechzylinderproben zu einem gewissen Grad gestört sind (CARR et al., 2020). Zur schnellen Gewinnung von semi-ungestörten Proben aus verschiedenen Tiefen können zum Beispiel Rammkernsondierungen vorgenommen werden (ICOS ECOSYSTEM THEMATIC CENTRE, 2023; JACOBS et al., 2018; WELLBROCK et al., 2022). Der gewonnene Bohrkern kann in verschiedenen Tiefen volumengerecht beprobt werden. Das Volumen der ungestörten Probe ergibt sich entsprechend aus dem Durchmesser des Bohrkerns und der Höhe der entnommenen Sektion. WALTER et al. (2016) konnten mit Rammkernen die Lagerungsdichte tiefendifferenziert und in verschiedenen Substraten mit geringem systematischen Fehler (< 2 %) im Vergleich zu Stechzylinderproben und einem zufälligen Fehler um 0,2 g cm^{-3} bestimmen. Die Bestimmung der Lagerungsdichte über Rammkernsondierungen ist damit jedoch immer noch deutlich genauer als eine Abschätzung über Pedotransferfunktionen. WALTER et al. (2016) empfehlen daher Rammkernsondierungen als Methode zur Bestimmung der Lagerungsdichte in Bodeninventuren.

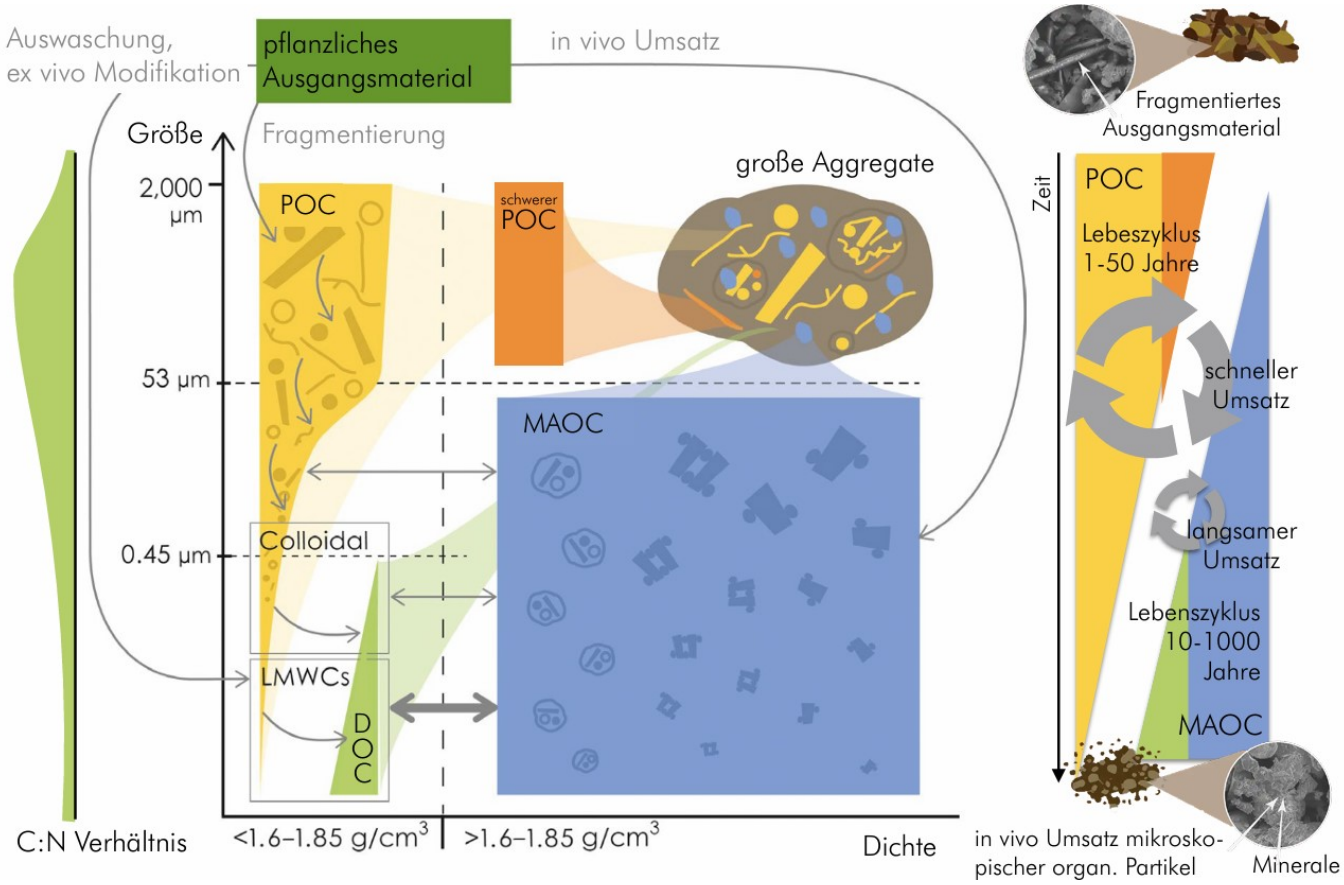
Wird lediglich eine Beurteilung der Krume angestrebt, lassen sich mit einem Profilspaten ebenfalls tiefendifferenzierte Proben der obersten Zentimeter entnehmen. Diese Methode kommt ohne schwere Gerätschaften oder das Anlegen einer Grube aus und ist daher besonders flexibel einsetzbar. Die Realisierbarkeit der volumengerechten Beprobung wurde bisher noch nicht untersucht und ist deshalb auch Gegenstand unserer Analysen.

1.5 Bedeutung und Zusammensetzung von organischem Kohlenstoff in Böden

Der gesamte organische Kohlenstoff im Boden (Total Organic Carbon, TOC) spielt eine zentrale Rolle in zahlreichen Bodenfunktionen (GUBLER et al., 2019). Der Begriff des TOC fasst eine breite Mischung verschiedener organischer Verbindungen zusammen (WETTERLIND et al., 2022). TOC wird dabei häufig auch als C_{ORG} (Kohlenstoff organisch) oder auch SOC (Soil Organic Carbon) bezeichnet und misst den Masseanteil an Kohlenstoff aus allen organischen Verbindungen in Bezug auf die Bodengesamtmasse. In Zusammenhang mit organischem Bodenkohlenstoff wird auch der Begriff organische Substanz (Soil Organic Matter, SOM) verwendet, welche jedoch weniger präzise als TOC die Masse der anderen an den

Bindungen beteiligten Elemente (H, O, N, P, etc.) einschließt. Ferner grenzt sich TOC zum Gesamtkohlenstoff (Total Carbon, TC) im Boden ab, der seine anorganischen Formen (insb. als Karbonate, Total Inorganic Carbon, TIC) einschließt.

Die organischen Verbindungen, die im TOC zusammengefasst werden, können sich massiv in ihrer Persistenz unterscheiden (STONER et al., 2022). Grundlegend beginnt der Ab-, Auf- und Umbau von organischem Kohlenstoff in Böden mit dem Eintrag frischer Nekromasse (toter organischer Substanz), die überwiegend pflanzlichen Ursprungs ist und in labiler, partikulärer Form vorliegt (Particulate Organic Carbon, POC, Abbildung 3). Eine Vielzahl von interagierenden biogeochemischen und mikrobiellen Prozessen und Faktoren beeinflussen die weitere Umwandlung des POC mit geringer Dichte, hohem C:N-Verhältnis und kurzer Persistenz in mineralassoziierten organischen Kohlenstoff (Mineral Associated Organic Carbon, MAOC) (BASILE-DOELSCH et al., 2020). MAOC ist entsprechend deutlich stabiler und insbesondere für die Sequestrierung von Kohlenstoff im Boden von Relevanz (LAVALLEE et al., 2020).



POC – kurzlebiger partikulär gebundener organischer Kohlenstoff geringer Dichte, hoher Respirationsdynamik und mit hohem C:N-Verhältnis; MAOC – langlebiger mineral-assoziierter organischer Kohlenstoff mit hoher Dichte und chemischer Stabilität, aber geringerer Größe.

Abbildung 3: Konzeptionelle Darstellung der Kohlenstoff-Pools und deren Umwandlung im Boden adaptiert nach LAVALLEE et al. (2020) und BÖSCH et al. (2023).

Für das Monitoring von langfristigen Trends der Bodenkohlenstoffvorräte (z.B. über dekadische Zeitskalen) ergibt sich entsprechend die Herausforderung, zugrundeliegende Kreisläufe und Wechselwirkungen mit einer erheblichen kurzfristigen und saisonalen Variabilität einzuordnen (GUBLER et al., 2019) und die Auf- und Abbauprozesse über verschiedene Zeitskalen auf spezifische Ursachen und Treiber zurückzuführen (STONER et al., 2022).

Zum Beispiel haben klimatische Bedingungen einen starken Einfluss auf die mikrobiellen und pflanzlichen Bestandteile von stabilisiertem TOC (ANGST et al., 2021). Während die Auswirkungen für den Oberboden am stärksten sind, nimmt der Einfluss im Allgemeinen mit der Tiefe ab (POEPLAU et al., 2020). Mit dem voranschreitenden Klimawandel ist ein zunehmender Einfluss auf die Größe und die Zusammensetzung des TOC-Pools zu erwarten. Bereits jetzt wird beobachtet, wie trockenere, wärmere Sommer zu einer reduzierten Kohlenstoffsequestrierung über die Sommermonate führen (CIAIS et al., 2005).

Die Kohlenstoffgehalte landwirtschaftlicher Böden befinden sich in einem bewirtschaftungsinduzierten Gleichgewicht (GUBLER et al., 2019). Der gezielte Aufbau des MAOC wird in der Literatur aufgrund seiner Langzeitstabilität als vielversprechendes Mittel zur Sequestrierung von Kohlenstoff in Böden bewertet (BEGILL et al., 2023). Es wird davon ausgegangen, dass die MAOC-Fraktion für nahezu alle Böden unterhalb der Sättigungsgrenze liegt (GEORGIOU et al., 2022) und daher auch nicht durch die Textur limitiert wird (BEGILL et al., 2023). Vielmehr ist die Limitierung der Kohlenstoffspeicherung klimatischer und nutzungsbedingter Natur. Entsprechend nähern sich oder überschreiten sogar viele landwirtschaftlich genutzte Böden hinsichtlich der Kohlenstoffbindung an Mineraloberflächen jedoch bereits ihr Equilibrium unter ihrer aktuellen Nutzung, insbesondere unter dem Einfluss des Klimawandels (IPCC, 2019). Somit ist die mögliche weitere Sequestrierung von Kohlenstoff im MAOC-Pool im Oberboden ohne eine abgeänderte Bewirtschaftung oft begrenzt.

Eine weitere langfristige Sequestrierung in tieferen Horizonten ist ebenfalls denkbar, dies ist jedoch mit vergleichsweise hohen Zeitskalen von mehreren Dekaden bis Jahrhunderten verbunden. ANGST et al. (2023) schlagen daher vor, den Fokus nicht nur den langzeitstabilen MAOC-Pool zu legen, sondern auch den Aufbau des kontinuierlich umgesetzten labilen Pools zu fördern und ein dynamisches Gleichgewicht auf höherem Niveau zu erreichen. Dies kann zudem die Produktion von mikrobieller Totmasse fördern, welche wiederum einen erheblichen Beitrag zum Aufbau des MAOC-Pools haben kann (ANGST et al., 2021). Dabei sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die Anregung der mikrobiellen Aktivität durch erhöhte Substratverfügbarkeit auch nachteilige Effekte hervorbringen kann, wie zum Beispiel den Abbau bestehender MAOC-Pools (MAN et al., 2021; MITCHELL et al., 2015). Mit der Erkenntnis, dass vor allem Wurzelreste, -exudate und andere unterirdische Biomasse sehr viel essenzieller für den Aufbau von Bodenkohlenstoff sind als überirdische Biomasse (BASILE-DOELSCH et al., 2020), stellt sich die

Frage nach einem angepassten Management, das neben den Speichern auch die Emissionen in den Blick nimmt (DON et al., 2024).

Für das Monitoring der Bodenkohlenstoffvorräte gehen wir davon aus, dass die Berücksichtigung von verschiedenen Kohlenstoff-Pools mit unterschiedlicher Stabilität und Dynamik auf verschiedenen Zeitskalen zu einer deutlichen Reduktion der Varianz bei der Beurteilung von Änderungen des Kohlenstoffspeichers führt. Während der labile Kohlenstoffanteil teils erheblichen saisonalen Schwankungen unterlegen sein kann, könnten resilientere Pools (z.B. MAOC) herangezogen werden, um zugrundeliegende Trends zu erkennen. Weil diese Betrachtung jedoch die tatsächliche Mineralisierung und Aggregatbildung nicht weiter auflöst, bleibt zu klären, wie verlässlich die Fraktionierung der Pools möglich ist und ob in relevanten Zeitskalen signifikante Änderungen des MAOC-Pools nachweisbar sind. Ferner sind ein hoher Aufbau eines labilen Pools, entsprechender Input für eine Festlegung als MAOC sowie auch ein mikrobieller Boost in Folge von Abbau von MAOC möglich. Demnach können sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf die Gesamtbilanz im Boden auftreten.

1.6 Methoden zur differenzierten Erfassung verschiedener Kohlenstoffpools

Mit dem Vorliegen von verschiedenen Kohlenstoff-Pools unterschiedlicher chemischer Stabilität und mikrobieller Zugänglichkeit liegt es nahe, diese Pools bestenfalls differenziert zu analysieren. Derzeit existiert eine Vielzahl von Fraktionierungsschemata basierend auf physikalischen, chemischen oder kombinierten Methoden mit variierendem Aufwand und Erfolg (POEPLAU et al., 2018). Eine umfassende Übersicht über gängige Fraktionierungsverfahren im Hinblick auf TOC ist auf SOMfractionation.org verfügbar (DON und POEPLAU, 2023).

Für ein besseres Verständnis der TOC-Dynamik sollte ein Fraktionierungsverfahren eine klar definierte und reproduzierbare Unterteilung der Bodenkohlenstoffvorräte in einen labilen, sich schnell umsetzenden Teil (POC – partikulärer organischer Kohlenstoff, lose aggregat-gebundener Kohlenstoff) und einen resistenten, langzeitstabilen Teil (MAOC – mineralassoziierter organischer Kohlenstoff) ermöglichen (LAVALLEE et al., 2020; RAMÍREZ et al., 2021). Für die Plausibilität einer Fraktionierungsmethode im Kontext des Bodenmonitorings spielen aber neben der Qualität der Fraktionierung an sich auch die Kosten und der Zeitaufwand der Methode eine bedeutende Rolle.

Unter diesen Gesichtspunkten haben wir die vergleichende Bewertung und Auswahl auf vergleichsweise einfache, hauptsächlich physikalische Trennverfahren eingegrenzt. Hinsichtlich der Skalierbarkeit des Probendurchsatzes kommen Dichtefraktionierungen und Nasssiebungen mit oder ohne vorangehende Dispersion als vorbereitende Fraktionierungsschritte im Kontext des Bodenmonitorings in Frage. Komplexere, kombiniert chemisch-physikalische Trennverfahren wie z.B. nach ZIMMERMANN et al.

(2007) können im Rahmen dieses Projektes dagegen als ungeeignet eingestuft werden. Für eine Dichtefraktionierung wird in der Regel eine Lösung mit hoher spezifischer Dichte (1,6–1,8 g/cm^3) verwendet. Eine besonders schnelle Methode scheint die Nasssiebung mit vorangehender Ultraschalldispersion zu sein (JUST et al., 2021). Die Korrelation von Kohlenstofffraktionen unterschiedlicher Persistenz mit der Korngröße wird jedoch zunehmend hinterfragt (SCHIEDUNG et al., 2024).

Für einen hohen Probendurchsatz bei geringen Analysekosten bietet die gestufte thermische Analyse eine effiziente und gut reproduzierbare Option, da sie die Fraktionierung hinsichtlich der chemischen Stabilität in die Elementaranalyse integriert (KANARI et al., 2022). Während die Literatur der Korrelation von thermischer und biogeochemischer Stabilität in der Vergangenheit noch gespalten gegenüberstand (HELFRICH et al., 2010; SCHIEDUNG et al., 2017), gewinnt die Methode aktuell an Vertrauen und Beliebtheit (CÉCILLON et al., 2018; NATALI et al., 2020; SCHIEDUNG et al., 2024). Mit der DIN 19539 ist bereits eine standardisierte Grundlage gegeben, welche nun auch in der Form der DIN EN 17505 weiter optimiert wurde (A. LOOS, persönl. Mitteilung, 2023). Zusätzlich zu den bereits standardisierten thermischen Fraktionierungsverfahren ist es grundsätzlich auch möglich, eine feinere Differenzierung (z.B. VUONG, 2015) insbesondere in den niedrigeren Temperaturbereichen vorzunehmen. So könnten perspektivisch noch weitere Informationen über die Zusammensetzung und Stabilität des TOC gewonnen werden.

Letztlich handelt es sich bei den erfassten Pools aller Fraktionierungsschemata um Summeneigenschaften, die eine Erfassung von Kohlenstoffbestandteilen ähnlicher Stabilität anstreben. Da jede Fraktionierungsmethode konzeptuelle Annahmen trifft, ist es nicht verwunderlich, dass es (bisher) keinen einheitlichen Standard gibt und jeweils unterschiedliche Pools differenziert werden, die sich schwer vergleichen lassen. Somit ist ein Vergleich von Fraktionen, die über verschiedene Fraktionierungsschemata bestimmt wurden, nur begrenzt und vor allem qualitativ oder relativ möglich. Nach dem Stand der Literatur werden wir im Folgenden die thermische Fraktionierung als DIN hinterlegte Referenz verwenden.

1.7 Gestufte thermische Analyse

Thermische Fraktionierungsverfahren sind im Vergleich zu klassischen chemisch-physikalischen Fraktionierungs- und Analyseverfahren eine kostengünstigere und zeitsparendere Methode (SAENGER et al., 2015). Grundsätzlich basiert die thermische Analyse von TOC auf der Verbrennung (oder Volatilisierung) der organischen Bestandteile der Probe und deren Detektion im Abgasstrom. Gestufte oder gerampte thermische Verfahren nutzen dabei den qualitativen Zusammenhang zwischen der thermischen und biogeochemischen Stabilität von TOC zur Bestimmung labiler und stabiler Anteile (CÉCILLON et al., 2018). Als Trägergas kann hierbei sowohl ein oxidierendes Gemisch als auch ein Inertgas zum Einsatz

kommen. Wird ein oxidierendes Gemisch verwendet, so wird in der Regel eine vollständige Aufoxidierung des Abgasstroms zu CO_2 angestrebt (z.B. Skalar Primacs oder Elementar soliTOC). Alternativ ist eine separate Detektion von CO möglich (z.B. RockEval 6). Unter inerten Bedingungen wird die Oxidation von organischen Bestandteilen unterbunden, was zur direkten Bestimmung von volatilisierbaren Verbindungen ausgenutzt werden kann. Die so messbaren Pyrogramme volatilisierter Kohlenwasserstoffe können Informationen über die Zusammensetzung des organischen Kohlenstoffes enthalten (CÉCILLON et al., 2018; SEBAG et al., 2006; SEBAG et al., 2016), jedoch ist die zusätzliche Analyse mit einem höheren technischen Aufwand und damit höheren Kosten und Analysedauern verbunden. Anwendung findet dieses Prinzip unter anderem bei dem RockEval 6 Verfahren.

Eine einfach umsetzbare, vielversprechende Methode zur thermischen Fraktionierung ist die gestufte thermische Analyse nach DIN 19539, 2016 beziehungsweise DIN EN 17505, 2024. Diese Methode differenziert den Gesamtkohlenstoff in drei Kohlenstofffraktionen: Den labilen organischen Pool, der unterhalb von 400 °C freigesetzt wird (TOC_{400}), den stabilen Kohlenstoffpool (ROC) und den anorganischen Pool, der unterhalb von 900 °C freigesetzt wird (TIC_{900}). Die Korrelation von thermischer und biogeochemischer Stabilität der Kohlenstofffraktionen konnte durch NATALI et al. (2020) anhand der inversen Korrelation von TOC_{400}/ROC und δ13C (Verhältnis stabiler C-Isotope) bestätigt werden. Die Methode findet unter anderem bereits am Agroscope (eine dem Schweizer Bundesministerium für Landwirtschaft untergeordnete Forschungsbehörde) routinemäßig Verwendung (D. BÜRGE, persönl. Mitteilung, 2023). Durch das Vorhandensein einer DIN-Vorschrift und seit 2024 nun auch einer europäischen Norm ist für die Umsetzung dieser Methode in einem Kohlenstoffmonitoring-Programm bereits eine gewisse Rechtssicherheit gegeben.

Aufgrund der guten Differenzierbarkeit zwischen einem labilen und stabilen organischen Pool sowie einfachen Umsetzbarkeit und Skalierbarkeit der Methode erachten wir die Analyse nach DIN 19539 / DIN EN 17505 als sehr vielversprechend. In unserem Labor haben wir die Methode daher mit einem soliTOC cube der Firma Elementar umgesetzt. Das Messprinzip des verwendeten Gerätes für die Analyse nach DIN 19539 ist wie folgt:

Proben werden in einem Heizofen unter kontrolliertem Gasstrom präzise mit 70 °C min^{-1} auf die drei Zieltemperaturen (400 °C, 600 °C, 900°C) erhitzt und dort gehalten. Der zugeführte Gasstrom setzt sich dabei aus N_2 als Trägergas und einem O_2-Gasstrom zur Aufoxidierung der Probe zusammen. Die vollständige Aufoxidierung aller vergasten oder unvollständig verbrannten Komponenten wird durch einen nachgeschalteten Platin-Katalysatorofen gewährleistet. Der CO_2-Gehalt wird anschließend mittels NDIR-Gasanalysator bestimmt.

In der DIN-Norm ist außerdem ein alternatives Messprogramm beschrieben (DIN 19539 GS), welches durch den soliTOC ebenfalls realisiert werden kann. Diese alternative Messmethode sieht einen Wechsel zu vollständig inertem Gasstrom (N_2) nach der Erfassung des TOC_{400}-Peaks vor. Anschließend wird die Probe direkt bis auf 900 °C erhitzt und der TIC_{900} zuerst bestimmt. Nach Erfassen des TIC_{900}-Peaks wird das Trägergas auf das oxidierende Gemisch zurückgestellt, um den ROC-Peak zu erfassen. Durch die alternative Variante soll eine bessere Separierung von TIC_{900} und ROC erzielt sowie die Messdauer reduziert werden (BÜRGE, 2021; ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GMBH, 2022a).

Während die Analyse der organischen Bestandteile im Allgemeinen eine gute Vergleichbarkeit mit bestehenden Methoden liefert, ist die Quantifizierung der anorganischen Kohlenstoffanteile (TIC_{900}) noch nicht hinreichend zuverlässig (D. BÜRGE, persönl. Mitteilung, 2023). Eine Optimierung des thermischen Programms könnte hier in Zukunft zu Verbesserungen führen. Hierzu wurde uns 2023 durch Elementar bereits die EN DIN 17505 als Nachfolgenorm zur DIN 19539 in Aussicht gestellt, welche unter anderem eine weiter verbesserte Separierung der TIC_{900}- und ROC-Peaks anstrebt (A. LOOS, persönl. Mitteilung, 2023). Mit der neuen Norm wurde nun jedoch zunächst eine klare Deklarierung der verwendeten Messvariante vorgeschrieben. Während für die thermische Analyse von Bodenproben neben dem Trocknen grundsätzlich keine weitere Aufbereitung nötig ist, wird die Homogenisierung der Proben durch feines Mahlen empfohlen (D. BÜRGE, persönl. Mitteilung, 2023; DIN 19539, 2016).

Der soliTOC cube bietet neben den vordefinierten Programmen auch die Möglichkeit nutzerdefinierte Programme mit weiteren Stufen zu implementieren. Dies eröffnet perspektivisch die Möglichkeit, eine weiter differenzierte Aufteilung von organischem Kohlenstoff vorzunehmen. Hierzu bietet sich zum Beispiel das Temperaturprofil nach VUONG (2015) an. Die Fraktionen TOC_{400} und ROC werden dabei in je zwei Subgruppen unterteilt. Daraus resultieren die thermischen Fraktionen C140–300 und C300–400, C400–450 und C450–600 sowie C600–900.

1.8 Mid-DRIFT-Spektroskopie

Bei der Diffusen-Reflektions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie DRIFTS handelt es sich um eine im Vergleich mit den klassischen Methoden sehr kostengünstige und schnelle Analysemethode für Bodenproben (CAMARGO et al., 2022). Sie besitzt den zusätzlichen Vorteil, dass sie nicht-destruktiv ist (HELFENSTEIN et al., 2021). Für die spektroskopische Analyse von Bodenproben hinsichtlich ihres Kohlenstoffgehalts können sowohl die vis-NIR-Bänder (sichtbares Licht bis nahes Infrarot), als auch die MIR-Bänder (mittleres Infrarot) genutzt werden (NG et al., 2019). Auf der einen Seite ist dabei der Informationsgehalt hinsichtlich des organischen Kohlenstoffs im MIR-Bereich größer, da viele organische Molekülgruppen hier primäre Absorptionsbänder besitzen. Auf der anderen Seite ist die Anfälligkeit gegenüber Störungen, z.B. durch Restwassergehalt (VOHLAND et al., 2011) oder Carbonate (REEVES et al., 2005),

ebenfalls höher. Grundsätzlich hat die MIR-Spektroskopie aber das Potential genauere Messergebnisse zu liefern, weswegen sie in der Laboranalytik Vorzug findet. Im vis-NIR-Bereich können dagegen nur zunehmend schwächere Obertöne der primären Schwingungen beobachtet werden (STENBERG et al., 2010). Aufgrund der geringeren Störanfälligkeit ist die NIR-Spektroskopie aber robuster und kann daher sogar im Feld eingesetzt werden.

Ein großer Vorteil der midDRIFT-Spektroskopie ist die Möglichkeit eine große Anzahl von Bodeneigenschaften aus den gemessenen Spektren abzuleiten. Dazu werden jeweils Modelle zur Bewertung der Spektren für die einzelnen Variablen benötigt, die entweder auf globalen (KSSL, 2022) oder regionalen Datenbanken (Gegenstand dieser Studie) beruhen.

Um bei der midDRIFT-Spektroskopie möglichst genaue Ergebnisse zu erzielen, ist eine saubere und vor allem einheitliche Probenvorbereitung nötig. Es sind a) eine vollständige Trocknung der Probe (BARTHÈS et al., 2006; LAUB et al., 2019; MARGENOT et al., 2016) zur Vermeidung von Interferenzen durch residualen Wassergehalt und b) das feine Mahlen der Proben auf eine Zielkorngröße von 100–500 µm (BAUMANN et al., 2021; DEISS et al., 2020; LE GUILLOU et al., 2015; SEYBOLD et al., 2019) zur Homogenisierung der Probe (u.a. Erschließen von Aggregaten) und der Reduktion spekularer Reflektionen notwendig. Neueste Studien betonen, dass midDRIFT-Spektroskopie auch mit ungemahlenen Proben durchführbar ist, sofern ein leichter Genauigkeitsverlust zu Gunsten eines deutlich beschleunigten Workflows in Kauf genommen werden kann (SANDERMAN et al., 2023).

Neben der Probenvorbereitung kann die Qualität der Rohspektren durch die Auflösung der Scans und die Anzahl geräteinterner Replikate in Abhängigkeit des zeitlichen Aufwandes variiert werden. Die Auflösung der Spektren wird selten feiner als 1 cm^{-1} gewählt, da der Informationsgewinn minimal ist (WADOUX, 2023). Typischerweise kommen Auflösungen von 2–4 cm^{-1} zum Einsatz. Grundsätzlich sollte die Auflösung aber zunächst so hoch wie möglich gewählt werden, insbesondere im Hinblick auf den Aufbau einer spektralen Bibliothek. Eine Reduktion der Auflösung kann bei Bedarf (z.B. zur Reduktion der Datenmenge) anschließend in der Auswertung immer noch vorgenommen werden. Für jede Probe wird eine Vielzahl gemessener Spektren geräteintern gemittelt, um z.B. atmosphärische Störungen zu minimieren. Die typische verwendete Anzahl an internen Replikatscans liegt zwischen 10 und 64 Scans (SAFANELLI et al., 2023).

Des Weiteren hat sich die Messung einer Probe mit 3–5 „externen“ Replikaten etabliert, um letztlich mehr Probenmaterial mit dem Scan zu erfassen (T. BEHRENS, persönl. Mitteilung, 2023). Dies dient der Sicherstellung der Repräsentativität der Scans, da so spektrale Features von Einzelproben, die durch spekulare Reflektionen, unzureichend homogenisierte Proben, oder andere Störungen entstanden

sind, erkannt werden können. Werden keine solchen Ausreißer erkannt, werden die externen Replikate zur weiteren Auswertung gemittelt.

Rohspektren müssen vor der Kalibrierung von multivariaten oder Machine-Learning-basierten Modellen in aller Regel mehreren vorbereitenden Transformationsschritten unterzogen werden (NG et al., 2019; SANDERMAN et al., 2023). Die Wahl der Verfahren (z.B. Glättungsfilter zur Entfernung von Rauschen, Baseline-Korrektur) ist dabei von der Qualität der Spektren abhängig. Üblicherweise sind eine Glättung und eine Streuungskorrektur notwendig. Als allgemeine Faustregel sollte die minimal nötige Anzahl an Vorbehandlungsschritten verwendet werden (WADOUX, 2023). Die Wahl der infrage kommenden Verfahren kann ad-hoc über die Modell-Performance (z.B. mittels RMSE und R2) evaluiert werden. Die Modellevaluierung kann beispielsweise zunächst mittels Kreuzvalidierung erfolgen. Eine sich abschließende Evaluierung sollte jedoch mit einem separaten Testdatensatz erfolgen (DANGAL et al., 2019).

Liegt eine spektrale Datenbank mit kalibrierten Modellen vor, können die kalibrierten Bodeneigenschaften für neue Proben quasi simultan durch die spektroskopische Analyse bestimmt werden (DUDEK et al., 2021; NG et al., 2019). Es sollte dennoch ein kleiner Anteil der neuen Proben mit den jeweiligen Referenzmethoden der einzelnen Bodeneigenschaften analysiert werden, um eine kontinuierliche Validierung zu gewährleisten. Durch Einbringen der neuen Spektren in den Kalibrationsdatensatz können Modelle auch iterativ weiter verbessert werden (SANDERMAN et al., 2023; WADOUX, 2023).

Aufgrund der wachsenden Beliebtheit der midDRIFT-Spektroskopie entstehen derzeit große, nationale oder sogar globale Datenbanken. Ein gutes Beispiel ist die nach unserem Kenntnisstand derzeit größte, öffentlich zugängliche Spektralbibliothek für Böden, die OpenSoilSpectralLibrary OSSL mit nahezu 90.000 Einträgen und 46.000 MIR-Spektren. Eine große Herausforderung für die Nutzung solch großer Datenbanken ist die Sensibilität der Modelle gegenüber verschiedener Einflussfaktoren auf die Spektren, wie die Art der Probenvorbereitung oder das genutzte Spektrometer (DANGAL et al., 2020; SAFANELLI et al., 2023).

Modelle, die mit einer regionalen oder lokalen spektralen Datenbank kalibriert wurden, sind in der Regel in der Lage bessere Vorhersagen für das gegebene Untersuchungsgebiet zu erzeugen als überregionale oder global kalibrierte Modelle (CAMARGO et al., 2022; HELFENSTEIN et al., 2021; SEIDEL et al., 2019). Grund hierfür ist die hohe Diversität dieser größeren Datenbanken hinsichtlich Pedogenese, Klima und Mineralogie der Proben (RAMIREZ-LOPEZ et al., 2013; STENBERG et al., 2010). Dies kann zur Robustheit der Modelle beitragen, führt jedoch meist auch zu einer geringeren absoluten Modellgenauigkeit, da die lokale Varianz von global kalibrierten Modellen in der Regel weniger gut erfasst wird als durch lokal kalibrierte Modelle. Hinzu kommt, dass die Probenaufbereitung (LE GUILLOU et al., 2015) sowie das verwendete midDRIFTS-Messgerät (SAFANELLI et al., 2023) einen merklichen Einfluss auf die Spektren haben

können. Folglich ist die Verbesserung der Modelle globaler Datenbanken für die Vorhersage von Bodeneigenschaften auf lokaler Ebene derzeit ein hochrelevantes Thema in der Literatur (HELFENSTEIN et al., 2021).

Verbreitete Ansätze zur Verbesserung der Genauigkeit von Modellen aus überregionalen oder globalen Datenbanken sind:

- Spiken: Das Einführen einiger weniger Referenzproben aus dem Zielgebiet in eine größere Datenbank (GUERRERO et al., 2010; SEIDEL et al., 2019; ŻELAZNY und Šimon, 2022)
- Sub-Sampling-Algorithmen: Aus einer großen Datenbank werden nur den Probenspektren ähnliche Spektren zur Kalibration herangezogen, zum Beispiel rs-local (LOBSEY et al., 2017) oder SBL (RAMIREZ-LOPEZ et al., 2013)
- Transferfunktionen: Minimierung der spektralen Unterschiede zwischen Instrumenten, um den Transfer von Modellen zwischen verschiedenen Geräten zu ermöglichen und um Spektren mehrerer Teilbibliotheken zu harmonisieren (FRANCOS et al., 2023; GE et al., 2011; SAFANELLI et al., 2023)

1.9 Zusammenfassung und Forschungsfragen

Die Kohlenstoffvorräte in Böden sind ein sehr komplexes und dynamisches System (ANGST et al., 2023; LAVALLEE et al., 2020). Aufgrund der sehr diversen kleinskaligen biogeochemischen sowie bodenphysikalischen Prozesse wird die Relevanz der verschiedenen Treiber für den Auf-, Um- oder Abbau von Kohlenstoff in der aktuellen Literatur noch diskutiert (BÖSCH et al., 2023). Auch der potentielle Beitrag von labilen und stabilen Anteilen am Sequestrierungspotential gegenüber der physikalischen Zugänglichkeit für mikrobiellen Abbau steht in der Diskussion.

Die Beprobungsstrategien der Standorte sind in den bereits bestehenden Monitoringprogrammen sehr unterschiedlich ausgeprägt. Gleichzeitig gibt es zahlreiche Methoden zur Identifizierung von verschiedenen Fraktionen des Bodenkohlenstoffs (z.B. POC, MAOC), die zum Teil nur von einzelnen Arbeitsgruppen genutzt werden. Beides erschwert einem direkten Vergleich von Datensätzen. Zudem muss die Balance zwischen Beprobungszeitpunkt, -häufigkeit und analytischem Aufwand im Kontext eines Kohlenstoffmonitorings auf Landesebene geklärt werden. Wir werden daher untersuchen, wie präzise und effizient die gestufte thermische Analyse zur Bestimmung von labilen und stabilen Kohlenstoffanteilen als etablierte und kostengünstigere Methode ist. Um die Analysedauer sowie -kosten weiter zu reduzieren und eine Basis für weiterführende Analysen zu legen, untersuchen wir die Potentiale der midDRIFT-Spektroskopie als vielversprechende Methode des Bodenmonitorings, die sich in den letzten 5–10 Jahren in der Literatur zunehmend etabliert (SANDERMAN et al. 2020). Mit ihr lassen sich mit entsprechenden

Modellen zusätzlich zahlreiche weitere Bodeneigenschaften und Teile der Mineralogie/Textur bestimmen. Zur Ableitung von Aussagen über Stoffgehalte und Eigenschaften mittels midDRIFT-Spektroskopie, werden chemometrische Modelle verwendet, die auf verschiedenen maschinellen Lernverfahren beruhen. Um diese Modelle für die Etablierung der midDRIFT-Spektroskopie in das Kohlenstoffmonitoring in Sachsen trainieren zu können, wird eine regionale spektrale Bibliothek aufgebaut, die aus den Spektren und den zugehörigen Referenzwerten für die zu bestimmenden Größen besteht. Wir evaluieren die Genauigkeit verschiedener Modelltypen und untersuchen zudem Optionen und Aufwand für kombinierte thermische und chemometrische Verfahren (SCHIEDUNG et al., 2024).

In Los 2 des Forschungsvorhabens wurde der Mangel an unterstützenden Bodeninformationen, insbesondere für Lagerungsdichte und Texturanalysen, als ein Kerntreiber der Unsicherheit für die Berechnung und Bilanzierung von Kohlenstoffvorräten identifiziert (SCHERER und KREHER, 2025). Grund für die lückenhaften bodenphysikalischen Datenbestände ist in erster Linie der Aufwand der Gewinnung und Analyse von volumengerechten Stechzylinderproben. Alternative, „quasi-ungestörte“ Probenahmetechniken können hier den Zeitaufwand deutlich reduzieren. Insbesondere die Rammkernsondierung zeigt sich in der Literatur als vielversprechende Methode, da mit vergleichsweise geringem Zeitaufwand vertikale Profile mit relativ hoher Genauigkeit beprobt werden können. Ferner wird in der Literatur die lokale und kleinräumige Heterogenität auf Skalen von < 1 m sowie die Saisonalität als wesentliche Treiber der Varianz identifiziert. Wir werden die Möglichkeiten einer zeitsparenderen Beprobung in Kombination zur effizienten Laboranalytik für eine bessere Erfassung dieser Varianz erörtern.

In einem zusammenfassenden Schritt werden wir die zeitliche Dynamik an ausgewählten BDF-Standorten unter Verwendung der aufgebauten Analysemethoden untersuchen und hinsichtlich der künftigen Beprobungsstrategie evaluieren. Im Detail sollen dabei die aufgebauten Analysemethoden (thermisch gestufte Analyse und quantitative midDRIFT-Spektroskopie) weiter evaluiert und die zeitlichen Trends der Gehalte der Kohlenstofffraktionen an den betrachteten BDF-Standorten untersucht werden.

2 Entwicklung einer differenzierten C-Analytik

Basierend auf den Erkenntnissen der Literaturrecherche wurden sowohl die gestufte thermische Analyse nach DIN 19539 mit einem Elementar soliTOC cube als auch die midDRIFT-Spektroskopie mit einem Bruker Alpha II im Bodenkundlichen Labor der TU Bergakademie Freiberg etabliert und hinsichtlich ihrer Eignung für das Kohlenstoffmonitoring in Sachsen bewertet. Ausgehend von einer Auswahl an Rückstellproben aus dem Bestand der Probenbank der Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) mit bekannten C_{ORG}-Werten wurde

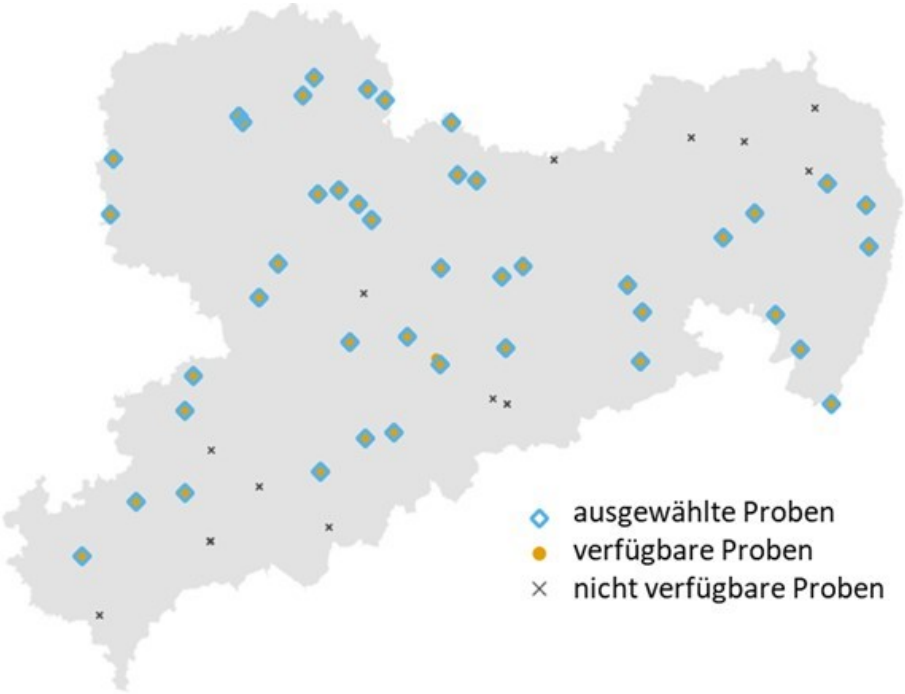
1. ein Vergleich der nach DIN 19539 bestimmten Kohlenstoffgehalte mit der bestehenden Methode durchgeführt sowie der Informationsgehalt der bestimmten Kohlenstofffraktionen analysiert;
2. eine spektrale Datenbank erstellt und Modelle kalibriert, mit denen sowohl bestehende Bodeneigenschaften aus der BDF-Datenbank (C_{ORG}, Textur, Nt, Pt, …), als auch die neu bestimmten Kohlenstofffraktionen nach DIN 19539 bestimmt werden können.

2.1 Methoden

2.1.1 Auswahl von Rückstellproben

Für die Erstellung der spektralen midDRIFTS-Bibliothek sowie die Erprobung der thermisch gestuften Analyse wurde eine Auswahl von ca. 300 Rückstellproben aus dem zur Verfügung gestellten BDF-Datensatz (9196 Einträge) getroffen. Das mehrstufige stratifizierte Auswahlverfahren beruhte dabei zunächst auf der Überprüfung auf Vollständigkeit relevanter Daten (Abbildung 4). Die überprüften Größen waren der C_{ORG}-Gehalt und die Korngrößenverteilung. Des Weiteren wurden nur Proben aus einer Entnahmetiefe von < 1 m berücksichtigt. Die hieraus resultierende Vorauswahl bestand aus 942 Proben.

Anschließend wurden Wiederholungsproben desselben Horizontes eines Standorts auf ein Maximum von zwei limitiert. Außerdem wurden nur Proben der Landnutzungsklassen Acker und Grünland berücksichtigt, da sonstige Landnutzungsklassen im Datensatz stark unterrepräsentiert ($n < 10$) wären. Noch vorhandene Duplikatproben (selber Standort, Horizont und Jahr) wurden nun bis auf 20 Duplikate zur Selbstvalidierung aus der Auswahl entfernt. Hieraus resultierte die engere Vorauswahl von 368 Proben. Um der starken Unterrepräsentation von Proben mit höheren C_{ORG}-Gehalten entgegen zu wirken, wurden alle Proben mit einem C_{ORG}-Gehalt von > 2 % (47 Proben) in die finale Auswahl aufgenommen. Aus dem verbleibenden Probenpool wurden zufällig weitere Proben ausgewählt, um die finale Auswahl auf 300 Proben aufzufüllen. Die Repräsentativität der finalen Auswahl für den Gesamtdatensatz wurde hinsichtlich der räumlichen Deckung, der Korngrößenverteilung und der C_{ORG}-Gehalte geprüft.



Alle Standorte mit hinreichender Proben- und Referenzdatenverfügbarkeit sind gelb dargestellt. Standorte, von denen Proben ausgewählt wurden sind blau umrahmt. Weitere BDF-Standorte ohne hinreichende Probenverfügbarkeit sind durch schwarze Kreuze dargestellt.

Abbildung 4: Räumliche Verteilung der Rückstellproben über die BDF-Flächen.

Im Allgemeinen repräsentiert die getroffene Auswahl an Rückstellproben den Gesamtdatensatz hinsichtlich der Korngrößenverteilung und des Kohlenstoffgehalts sehr gut. Auch eine flächenhafte Abdeckung der verschiedenen Naturräume Sachsens ist gegeben (Abbildung 4). Statistische F-Tests nehmen die Gleichheit der Varianz der Probenauswahl mit der Varianz aller in Frage kommender Proben für die Größen C_{ORG} ($F = 0{,}98$, $p = 0{,}85$), Ton ($F = 1{,}00$, $p = 0{,}97$), Schluff ($F = 1{,}06$, $p = 0{,}54$) und Sand ($F = 1{,}05$, $p = 0{,}61$) an. Trotz der bevorzugten Auswahl von Proben mit hohen C_{ORG}-Gehalten sind diese noch deutlich unterrepräsentiert (Abbildung 5 rechts). Außerdem limitiert sich die Korngrößenverteilung auf sandige und schluffige Böden, da stark tonhaltige Böden im BDF-Datensatz nicht vertreten sind (Abbildung 5 links).

Die ausgewählten Rückstellproben wurden durch den LfULG-Standort Freiberg zur Verfügung gestellt. Für 5 der ausgewählten Rückstellproben war kein Material mehr verfügbar. Von den beim LfULG gelagerten Rückstellproben wurden vor Ort ca. 50–100 g der bereits < 2 mm gesiebten und getrockneten Proben in PE-Dosen abgefüllt.

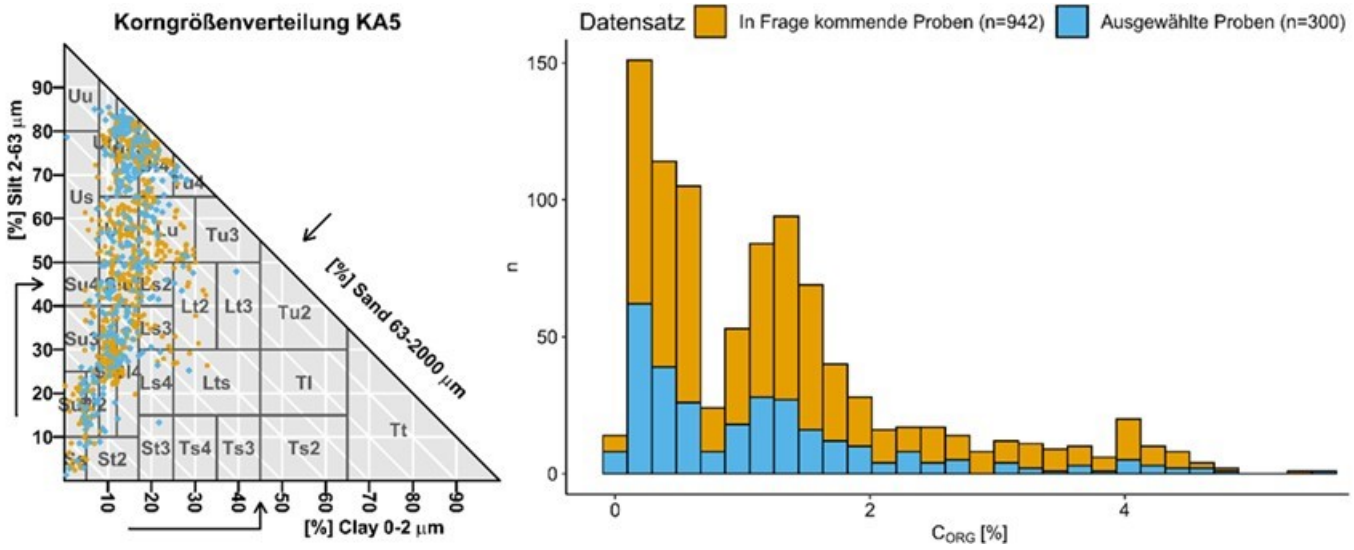


Abbildung 5: Korngrößenverteilung (links) und Histogramm des C_{ORG}-Gehalts (rechts) der in Frage kommenden und ausgewählten Proben des BDF-Datensatzes.

2.1.2 Probenaufbereitung

Für die BDF-Rückstellproben wurde ein Aliquot von ca. 10–15 g der Probe mit einer Kugelmühle für zwei Minuten bei einer Schwingfrequenz von 30 Hz gemahlen. Zu Beginn der Untersuchungen stand eine Retsch MM400 mit Zirkoniumoxidgarnitur (35 mL Mahlbecher und je eine 20 mm Mahlkugel) zur Verfügung, welche jedoch für die Aufbereitung der in Kapitel 3 und 4 analysierten Proben durch eine Powteq GT300 mit Edelstahlgarnitur (50 mL Mahlbecher und je eine 20 mm Mahlkugel) ersetzt wurde. Da der Wechsel bereits frühzeitig absehbar war, wurde hier zusätzlich ein Vergleich des Effekts der Aufbereitung mit der Powteq GT300 und der Retsch MM400 anhand von 50 zufällig ausgewählten Proben durchgeführt, die mit beiden Mühlen aufbereitet wurden.

2.1.3 Thermisch gestufte Analyse

Die thermische gestufte Analyse wurde mit einem Elementar soliTOC cube durchgeführt. Sämtliche Rückstellproben der BDF wurden sowohl nach dem klassischen Verfahren DIN 19539 (ohne Wechsel des Gasstroms, oGS), als auch nach DIN 19539GS (mit Wechsel des Gasstroms auf Inertgas, GS) gemessen (siehe Kapitel 1.7). Vor dem Beginn eines Messlaufs wurden mindestens 2 Spülmessungen und 2 Blank-Messungen durchgeführt. Zur Bestimmung des Tagesfaktors (Korrekturfaktor um insbesondere Einflüsse des Luftdrucks zu kompensieren) wurden alle 20 Proben 2–3 $CaCO_3$-Standards gemessen. Ein DIN-Standard sowie ein interner Laborstandard wurde zur Qualitätskontrolle mindestens einmal pro Messlauf, in der Regel aber zwei Mal, anschließend an die $CaCO_3$-Standards ebenfalls gemessen. Die gemahlenen Proben wurden in Stahltiegel eingewogen. Die Einwaage wurde abhängig von dem erwarteten Kohlenstoffgehalt gewählt und lag in der Regel zwischen 150 mg und 350 mg.

Grundsätzlich sollten verwendete Tiegel nach Durchlaufen des Erhitzungsprogramms kohlenstofffrei sein. Für die grobe Reinigung der Tiegel ist daher ein Ausklopfen der Rückstände ausreichend. Zusätzlich wurden die Tiegel sowohl außen als auch innen mit Druckluft ausgeblasen, um verkrustete Rückstände und anhaftenden Staub zu lösen. Dies zeigte sich als deutlich effektiver und einfacher als das Entfernen von Rückständen mit einem Spachtel oder ähnlichem Werkzeug.

Zur Evaluierung der Methode wurden die Messergebnisse der Analysen beider Varianten (DIN 19539 oGS und GS) den Referenzwerten der BDF-Datenbank gegenübergestellt (TOC – C_{ORG}, TC – Ct). Des Weiteren wurden die nach den beiden Varianten bestimmten Fraktionen miteinander verglichen, um die Übertragbarkeit der Messergebnisse zwischen den Messvarianten einzuschätzen. Der Informationsgehalt der bestimmten Fraktionen wurde eingeschätzt, indem der Kohlenstoffgehalt der Fraktionen verschiedener Landnutzungsformen sowie differenziert nach Bodenhorizonten und Tiefenstufen untersucht wurde. Auch die Korrelation der einzelnen Fraktionen miteinander beziehungsweise mit dem Gesamtkohlenstoffgehalt wurde analysiert.

Zur Einschätzung der Messgenauigkeit des soliTOC cube wurden die Nachweisgrenze und die Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 berechnet. Hierzu wurden wiederholt Leerproben (Blindwerte) gemessen. Die Nachweisgrenze entspricht dem Mittelwert plus der dreifachen Standardabweichung der wiederholten Blindwertmessung (1). Die Bestimmungsgrenze entspricht dem Mittelwert plus der zehnfachen Standardabweichung (2). Des Weiteren wurde die Messgenauigkeit für Proben anhand eines auf einer Mischung von BDF-Proben basierenden Laborstandards „BDF-Standard“ evaluiert. Das 95 %-Vertrauensintervall wurde aus der zweifachen Standardabweichung berechnet und absolut sowie relativ gegenüber dem mittleren gemessenen Gehalt angegeben. Außerdem wurde ein DIN-Kontrollstandard wiederholt gemessen und mit den zertifizierten Referenzwerten verglichen.

$$LD = \bar{x}_b + 3\, sd_b \qquad (1)$$

$$LQ = \bar{x}_b + 10\, sd_b \qquad (2)$$

LD *Nachweisgrenze*
LQ *Bestimmungsgrenze*
$\bar{x}_b$ *Mittelwert der wiederholten Blindwertbestimmung*
sd_b *Standardabweichung der wiederholten Blindwertbestimmung*

Die bestimmte Messgenauigkeit wurde mit einem Auszug der in der DIN 19539 angegebenen Messgenauigkeiten für ähnliche Probenarten verglichen.

2.1.4 Spektroskopie und Modellentwicklung

Die spektrale Analyse erfolgte mit dem Bruker Alpha II Spektrometer mit einem DRIFT-Quicksnap-Modul. Eine Menge von ca. 0,15 ml der getrockneten und gemahlenen Proben wurden mittels einer Befüllhilfe in Probenpfännchen abgefüllt und glattgestrichen. Nach vorheriger interner Referenzmessung im Instrument und Optimierung des Abstandes zur Probe für den Strahlengang wurden Spektren von 7500–400 cm^{-1} mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} aufgezeichnet. Für eine Messung wurden 32 geräteinterne Replikatscans durchgeführt. Für jede Probe wurden vier Wiederholungsmessungen an individuell abgefüllten Replikaten durchgeführt, um eine größere Probenmenge zu erfassen und um Ausreißerscans zu erkennen. Die Hintergrundmessungen wurden zu Beginn und nach dem Ende der Messarbeiten aufgezeichnet.

Für die Auswertung der Spektren wurden die vier Wiederholungsmessungen gemittelt und auf 1 cm^{-1} resampled, um die Wellenzahlen in ganzzahlige Schritte umzuwandeln. Anschließend wurden mehrere weitere Pre-Processing-Filter und -Korrekturen in unterschiedlichen Kombinationen getestet. Zur Orientierung erhalten diese jeweils ein Kürzel in Klammern:

- Verwendung der Rohspektren (spc)
- Rohspektren (spc) gefolgt von Savitzky-Golay-Glättung (spc_sg) mit einer Fensterbreite von 21 cm^{-1} und einem Polynomialgrad von 3, um das Rauschen in den Spektren zu reduzieren. Dabei ist hinsichtlich der Fensterbreite ein Kompromiss zwischen Rauschunterdrückung und Informationsverlust zu treffen.
  - Geglättete Rohspektren (spc_sg) gefolgt von einer Basislinienkorrektur (spc_sg_bl), welche den Offset zwischen Spektren reduzieren soll, der z.B. durch die variable Eindringtiefe des IR-Lichts in die Probe entsteht.
  - Geglättete Rohspektren (spc_sg) gefolgt von einer Standard-Normal-Variate-Korrektur SNV (spc_sg_snv), welche jedes Spektrum gegenüber seinem Mittelwert zentriert und auf seine Standardabweichung skaliert. Ziel ist es, ähnlich wie bei der Basislinienkorrektur, Rohspektren mit unterschiedlichen Absorptionsintensitäten vergleichbar zu machen.
- Bildung der 1. Ableitung (spc_sg1d) nach Savitzky-Golay-Glättung mit einer Fensterbreite von 41 cm^{-1} und Polynomialgrad von 3. Das Bilden der 1. Ableitung umgeht die absolute Absorptionsintensität komplett und betrachtet dagegen die Ausprägung von Peaks anhand der Steigung. Der Nachteil ist hier, dass Rauschen in den Spektren teils massiv amplifiziert wird. Um diesem Effekt entgegenzuwirken wurde ein breiteres Fenster für die Glättung verwendet.

- Bildung der 2. Ableitung (spc_sg2d) nach Savitzky-Golay-Glättung mit einer Fensterbreite von 41 cm^{-1} und Polynomialgrad von 3. Der Ansatz ist derselbe wie für die 1. Ableitung (spc_sg1d). Jedoch wird hier die Annahme getroffen, dass der Änderung der Steigung der Spektren Informationen entnommen werden können.

Vor der Modellkalibrierung wurden die Spektren aller Pre-Processing-Varianten auf 4 cm^{-1} resampled (…_rs4), um den Rechenaufwand bei der Modellerstellung zu reduzieren. Die Auswertung der Spektren erfolgte in R (R CORE TEAM, 2023) mit Hilfe der Packages tidyverse (WICKHAM et al., 2019), simplerspec (BAUMANN, 2020) sowie prospectr (STEVENS und RAMIREZ-LOPEZ, 2022).

Die Kalibrierung hinsichtlich der jeweiligen Zielvariablen wurde mit drei verschiedenen Modelltypen durchgeführt:

- **Partial Least Squares Regression PLSR** ist in der Chemometrie die am häufigsten eingesetzte Methode zur Kalibration von Vorhersagemodellen. Sie zeichnet sich durch einen geringen Rechenaufwand und relativ gute Interpretierbarkeit aus. PLSR ist komplexeren Modellen jedoch in ihrer Vorhersagegenauigkeit meist unterlegen. Die PLSR-Modelle wurden unter Verwendung des nipals-Algorithmus mit dem pls-Package (LILAND et al., 2023) im Framework des caret-Package (KUHN, 2008) trainiert. Hierbei wurden 1–30 Komponenten verwendet.

- **Cubist** ist ein regelbasiertes Regressionsmodell, das in der Chemometrie zunehmend an Beliebtheit gewinnt, da es zu den am besten performenden Vorhersagemodelltypen in der Chemometrie zählt. Cubist erzeugt eine Reihe linearer Regressionsmodelle an den Enden eines Entscheidungsbaums, deren Auswahl für die Vorhersage auf den zugrundeliegenden Entscheidungsregeln basiert. Die Modellkalibration ist jedoch mit einem deutlich höheren Rechenaufwand verbunden und Modelle sind weniger einfach zu interpretieren als PLSR-Modelle. Hinzu kommt, dass Cubist ursprünglich eine in C programmierte, kommerzielle Software ist, welche durch KUHN und QUINLAN (2023) mit dem Cubist-Package in R eingebunden wurde. Aufgrund des kommerziellen Ursprungs ist keine detaillierte Dokumentation des Modells verfügbar. Cubist-Modelle wurden mit dem Cubist-Package ebenfalls im caret-Framework trainiert. Dabei wurden 0–9 Neighbours und 1, 2, 10, 20 und 50 Committees als Tuning-Parameter verwendet.

- **Memory Based Learner MBL**-Kalibrationen wurden mit dem resemble-Package (RAMIREZ-LOPEZ et al., 2023) erstellt. MBL erzeugt dabei kein klassisches Modellobjekt, wie PLSR oder Cubist, sondern kalibriert für jedes Zielspektrum ein individuelles PLSR-Modell. Hierzu werden aus der spektralen Referenzbibliothek eine Auswahl von Spektren anhand ihrer Ähnlichkeit (z.B. anhand der Mahalanobis-Distanz) ausgewählt. Je nach Fragestellung besitzt MBL den großen Vorteil oder Nachteil, dass kein festes Modellobjekt erzeugt wird. Dies macht die Referenzdatenbank sehr flexibel, da

problemlos jederzeit erweitert oder anderweitig verändert werden kann. Bei Cubist und PLSR ist dagegen für die Umsetzung jeder Veränderung der spektralen Datenbank eine Neukalibrierung der Modelle notwendig. Dies bedeutet aber auf der anderen Seite auch, dass mit MBL jede Vorhersage von Zielgrößen einen deutlich höheren Rechenaufwand erfordert als die Anwendung von kalibrierten Cubist- oder PLSR-Modellen.

Es wurden Modelle zur Vorhersage von C_{ORG} und Ct aus dem BDF-Datensatz sowie den nach DIN 19539 mittels thermischer Analyse bestimmten Größen TC, TOC, TOC_{400}, ROC und TIC_{900} erstellt. Zusätzlich wurden Modelle für 27 weitere Variablen aus dem BDF-Datensatz erzeugt. Hierzu zählen die Texturhauptklassen (T, U, S) und Textursubklassen (fU, mU, gU, fS, mS, gS), eine Reihe von Gesamt-Elementgehalten (Nt, Pt, K_t, Ca_t, B_t, Cu_t, Fe_t, Mn_t, Mg_t, Mo_t, Zn_t, Ni_t, Al_t) sowie die potentielle Kationenaustauschkapazität KAKpot. Für alle Variablen wurden Modelle sowohl für untransformierte als auch log(1+p)-transformierte Variablen kalibriert, da viele Zielvariablen eine rechtschiefe Werteverteilung aufweisen.

Der gesamte Datensatz wurde zunächst in ein 75 % Trainings- und 25 % Testset unterteilt. Dies geschah für jede Zielvariable durch ein quantilgestaffeltes zufälliges Sampling. Der Testdatensatz wurde der Modellkalibrierung vorenthalten und später zur externen Evaluierung der erzeugten Modelle genutzt.

Die Anpassung der PLSR-Regressionsmodelle erfolgte mit einer zehnfachen zufälligen Kreuzvalidierung, bei der je 10 % des Training-Datensatzes zur Validierung verwendet wurde. Für die Validierung der PLSR- und Cubist-Modelle wurde eine zehnfache Kreuzvalidierung durchgeführt. Die Validierung der MBL-Modelle erfolgte über eine lokale Kreuzvalidierung.

Zur Evaluierung der Modelle wurde eine Reihe von Evaluierungsstatistiken herangezogen, darunter der quadrierte Korrelationskoeffizient r2 (7), der Fehler der Vorhersagen RMSEP (3) und der Bias, das Verhältnis des Vorhersagefehlers zur Standardabweichung der Beobachtungen RPD (5). Zusätzlich wurden ein auf den Mittelwert der Referenzwerte normalisierter Vorhersagefehler NRMSEavg (4) und das Bestimmtheitsmaß R2 (8) berechnet. Während der Korrelationskoeffizient r2 von 0 bis 1 reicht und die Stärke der linearen Abhängigkeit misst, berechnet R2 die Bestimmbarkeit mit einer linearen Regression als Anteil der erklärten Varianz. Es kann Werte von -1 bis 1 annehmen, wobei ein Wert von 0 der Erklärkraft des Mittelwerts der Referenzwerte entspricht (WADOUX et al., 2021). Mit Hilfe des DescTools-Package (SIGNORELL, 2023) wurde außerdem Lin's CCC (6) (Concordance Correlation Coefficient, Übereinstimmungs-Korrelations-Koeffizient) berechnet. Lin's CCC ist ein robuster Parameter zur Einschätzung der Modellperformance, der neben der Modellgenauigkeit auch den Bias bzw. die Abweichung von der 1:1-Linie berücksichtigt (LIN, 1989; SAFANELLI et al., 2023). Evaluierungsstatistiken für die Modelle wurden mit modifizierten Funktionen des Packages simplerspec (BAUMANN, 2020) erzeugt.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{n}(obs - pred)^2} = \sqrt{mean((obs - pred)^2)} \quad (3)$$

$$NRMSEavg = \frac{\sqrt{\frac{1}{n}\sum_n (obs - pred)^2}}{\frac{1}{n}\sum_n obs} = \frac{\sqrt{mean((obs - pred)^2)}}{mean(obs)} \quad (4)$$

$$RPD = \frac{\sqrt{\frac{1}{n}\sum_n \left(obs - \frac{1}{n}\sum_n obs\right)^2}}{\sqrt{\frac{1}{n}\sum_n (obs - pred)^2}} = \frac{sderr(obs)}{RMSEP} \quad (5)$$

$$Lin'sCCC\,(\hat{\rho}_c) = \frac{2 * \frac{1}{n}\sum_n \left(obs - \frac{1}{n}\sum_n obs\right) * \left(pred - \frac{1}{n}\sum_n pred\right)}{\frac{1}{n}\sum_n \left(obs - \frac{1}{n}\sum_n obs\right)^2 + \frac{1}{n}\sum_n \left(pred - \frac{1}{n}\sum_n pred\right)^2 + \left(\frac{1}{n}\sum_n obs - \frac{1}{n}\sum_n pred\right)^2} = 2 * \frac{cov(obs, pred)}{var(obs) + var(pred) + \left(mean(obs) - mean(pred)\right)^2} \quad (6)$$

$$r2 = \left(\frac{\frac{1}{n}\sum_n \left(obs - \frac{1}{n}\sum_n obs\right) * \left(pred - \frac{1}{n}\sum_n pred\right)}{\sqrt{\frac{1}{n}\sum_n \left(obs - \frac{1}{n}\sum_n obs\right)^2} * \sqrt{\frac{1}{n}\sum_n \left(pred - \frac{1}{n}\sum_n pred\right)^2}}\right)^2 = \left(\frac{cov(obs,pred)}{sderr(obs) + sderr(pred)}\right)^2 \quad (7)$$

$$R2 = 1 - \frac{\sum_n (obs - pred)^2}{\sum_n (obs - \frac{1}{n}\sum_n obs)^2} = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (8)$$

obs Gemessene Referenzwerte für die Zielvariable
pred Vorhergesagte Werte für die Zielvariable
n Anzahl Beobachtungen bzw. obs-pred Wertepaare
SSE Summe der quadrierten Fehler
SST Totale Quadratsumme

Um die erwartbare Vorhersagegenauigkeit verschiedener Kombinationen von Pre-Processing und Modelltypen einschätzen zu können, wurden Vorhersagen des Test-Datensatzes gegenüber dem mittleren RMSEP für jede Zielvariable über alle Modell-Pre-Processing-Kombinationen normalisiert (9). Wenn der so berechnete relative RMSEP einen Wert von 1 besitzt, entspricht dies der mittleren Performance über alle Zielvariablen hinweg. Werte kleiner 1 entsprechen einer überdurchschnittlich guten Vorhersagegenauigkeit und vice versa.

$$relRMSE_{y,i} = RMSE_{y,i} / \overline{RMSE_y} \quad (9)$$

$relRMSE_{yi}$ *Normalisierter RMSE des Modells i für die Variable y.*
$RMSE_{y,i}$ *RMSE des Modells i für die Variable y.*
$\overline{RMSE_y}$ *Mittlerer RMSE aller Modelle für die Variable y.*

Die Vorhersagegenauigkeit für die einzelnen Zielvariablen unter Verwendung der verschiedenen Pre-Processings wurden miteinander verglichen. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass der RMSEP für Variablen mit rechtschiefer Verteilung und einem geringen mittleren Wertebereich inflationiert wird. Dennoch

können spektrale Pre-Processings identifiziert werden, die in Kombination mit den verwendeten Modelltypen tendenziell bessere Vorhersagen liefern.

Die besten Modellkandidaten für die einzelnen Zielvariablen wurden basierend auf dem niedrigsten RMSEP der Vorhersagen der Testdatensätze ausgewählt. Die Vorhersagegenauigkeit der midDRIFT-Spektroskopie für den gesamten und organischen Kohlenstoff wurde mit der Abweichung der Messung mit dem soliTOC gegenüber den Referenzwerten der BDF-Datenbank verglichen.

Um den Einfluss verschiedener Mühlen und Mahlgarnituren in der Probenvorbereitung auf die Bewertbarkeit der gemessenen Spektren zu untersuchen, haben wir den während der ersten Analysen stattgefundenen Mühlenwechsel von einer Retsch MM400 zu einer Powteq GT300 mit gleichzeitigem Wechsel der Mahlgarnitur von Zirkoniumoxid zu Edelstahl zum Anlass genommen. Ein Subset von 50 Proben wurde mit beiden Mühlen aufbereitet und anschließend vermessen. Die Modelle wurden hier aus dem Hauptdatensatz exklusive der 50 Proben erstellt. Als Testdatensatz dienten dann die zwei spektralen Datensätze der mit den beiden Mühlen aufbereiteten Proben. Wir haben zudem das Spiken des Trainingsdatensatzes mit unterschiedlich gemahlenen Proben zur Kompensation etwaiger Effekte untersucht und bewertet.

2.2 Ergebnisse der thermisch gestuften Analyse nach DIN 19539 / EN DIN 17505

Die über die thermisch gestufte Analyse nach DIN 19539 (oGS) und DIN 19539 (GS) bestimmten TOC-Werte zeigen grundsätzlich eine sehr gute Übereinstimmung mit den C_{ORG}-Referenzwerten des BDF-Datensatzes (Abbildung 6).

Es ist jedoch eine leichte Unterschätzung des Kohlenstoffgehalts beobachtbar. Im Vergleich der beiden Varianten oGS und GS zeigt sich eine stärkere Unterschätzung durch die GS-Variante. Folglich schneidet die GS-Variante im statistischen Vergleich der neu gemessenen TOC-Werte gegenüber den C_{ORG}-Werten des BDF-Datensatzes mit einem RMSE von 0,29 % und einem R2 von 0,93 etwas schlechter ab als die oGS Variante mit einem RMSE von 0,22 und einem R2 von 0,96.

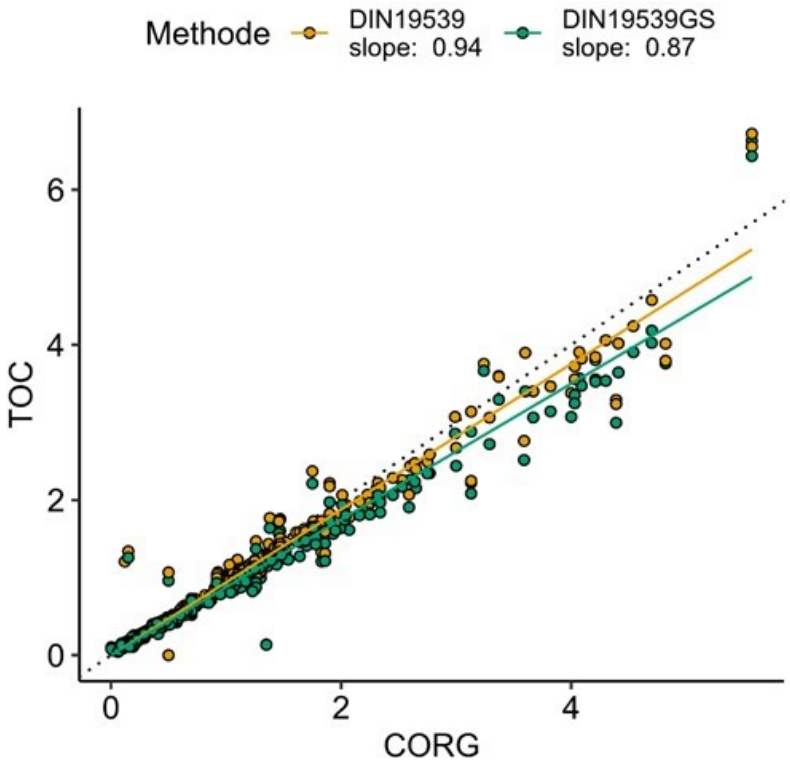


Abbildung 6: Vergleich der nach DIN 19539 und DIN 19539GS gemessenen TOC-Werte mit den C_{ORG}-Referenzwerten der BDF-Datenbank.

2.2.1 Vergleich der Messvarianten

Die Diskrepanz der gemessenen TOC-Werte der beiden Varianten ist auf merkliche Unterschiede in der thermischen Fraktionierung zwischen den beiden Varianten zurückzuführen. Für die oGS-Variante liegt der gemessene ROC im Mittel bei 0,13 M-%, während mit der GS-Variante im Mittel nur 0,03 M-% gemessen wurden. Dagegen liegt der TIC_{900} bei der oGS-Variante mit 0,04 M-% deutlich unter dem Wert der GS-Variante mit 0,12 M-%. Ein Vergleich der mit den beiden Varianten gemessenen ROC- und TIC_{900}-Fraktionen ist in Abbildung 7 gegeben.

Die TOC_{400}-Fraktion macht sowohl bei der oGS- als auch der GS-Variante mit im Mittel 85 % bzw. 86 % den mit Abstand größten Anteil des gemessenen Gesamtkohlenstoffs in den BDF-Rückstellproben aus. In den ROC- und TIC_{900}-Fraktionen sind dagegen nur ein kleiner Anteil des Gesamtkohlenstoffs enthalten. Durch die oGS-Variante wird dabei 12 % der ROC- und 4 % der TIC_{900}-Fraktion zugeschrieben, während die GS-Variante eine nahezu gespiegelte Zuordnung von 3 % für die ROC- und 11 % für die TIC_{900}-Fraktion liefert.

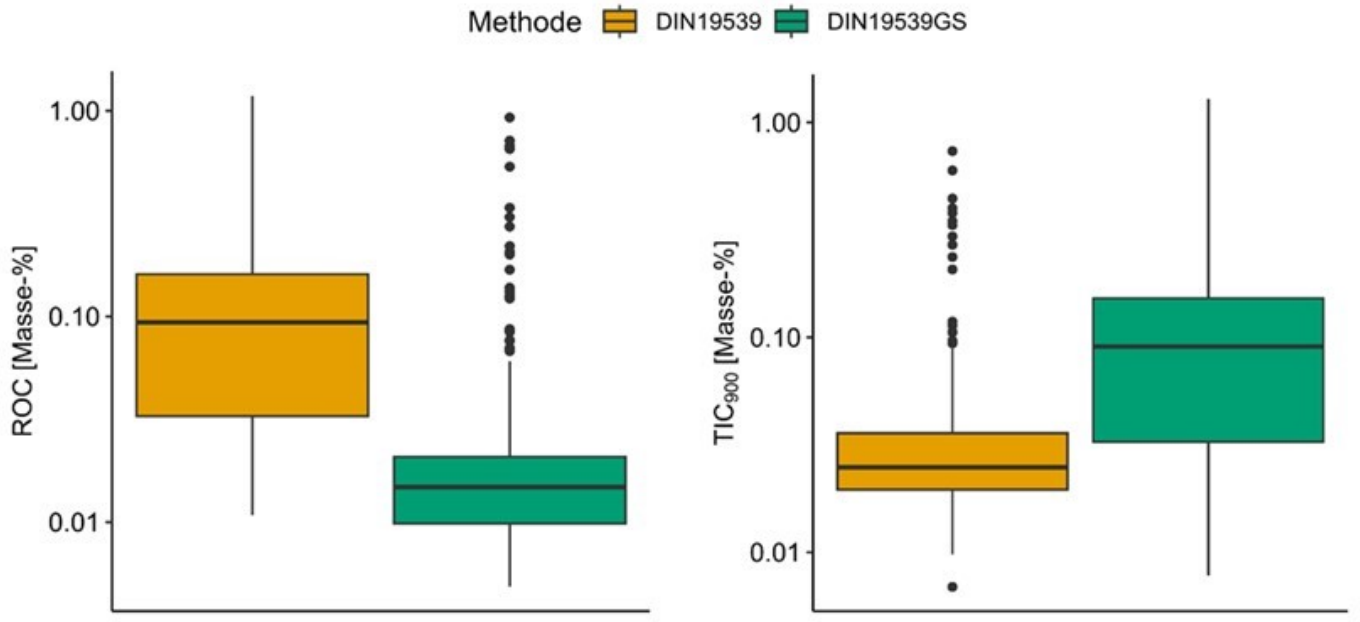


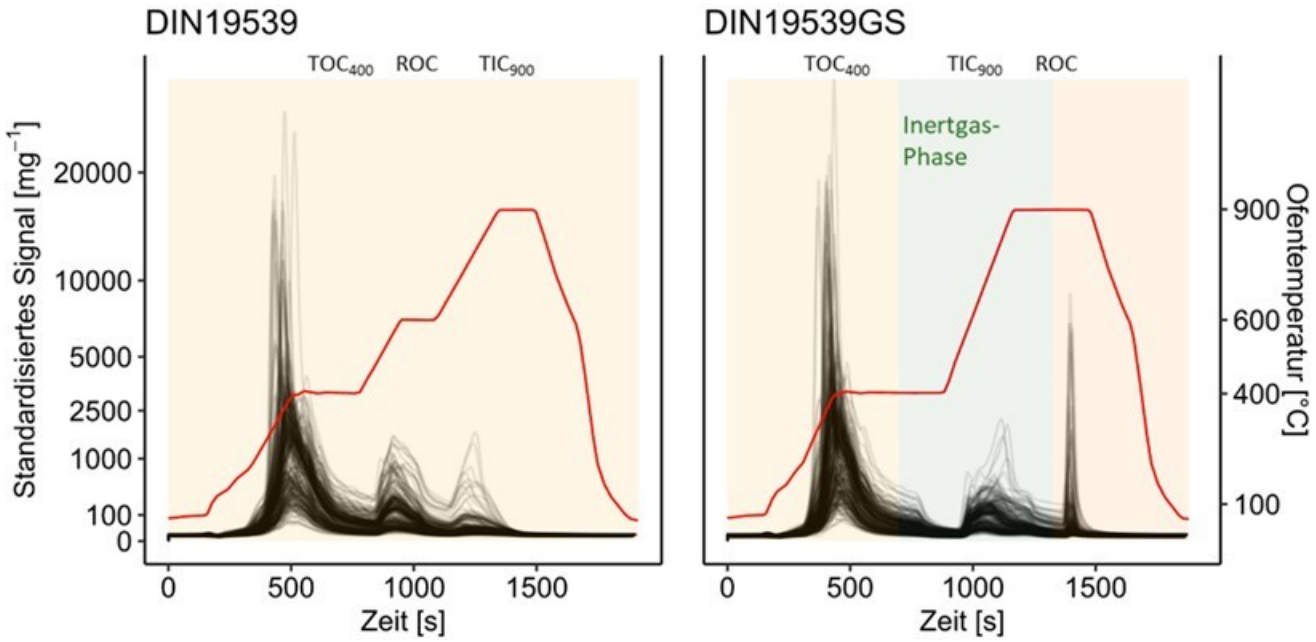
Abbildung 7: Vergleich der mittels DIN 19539 und DIN 19539GS bestimmten ROC-Gehalten (links) und TIC_{900}-Gehalten (rechts). Logarithmierte Skalierung.

Die TC-Werte der beiden Varianten liefern dagegen eine sehr gute Übereinstimmung (RMSE = 0,01, R2 = 1,00), da Verschiebungen zwischen der anorganischen und den organischen Fraktionen hier keinen Einfluss nehmen. Eine Übersicht über die gemessenen Fraktionen und Gesamtkohlenstoffgehalte der BDF-Rückstellproben ist in Tabelle 1 gegeben. Die Thermogramme der Rückstellproben, die Temperaturstufen und die Inertgasphase der GS-Variante sind in Abbildung 8 dargestellt.

Tabelle 1: Nach DIN 19539 und DIN 19539GS gemessene Fraktionen und Gesamtkohlenstoff.

Variable	DIN 19539 (n = 294)						DIN 19539GS (n = 294)					
	Min	Q1	Median	Mittel	Q3	Max	Min	Q1	Median	Mittel	Q3	Max
TC	0,00	0,31	0,92	1,12	1,46	6,93	0,05	0,30	0,93	1,12	1,46	7,03
TOC	0,00	0,29	0,89	1,08	1,43	6,56	0,04	0,28	0,81	0,99	1,29	6,43
TOC_{400}	0,00	0,26	0,78	0,94	1,26	5,54	0,04	0,27	0,79	0,96	1,28	5,72
ROC	0,00	0,03	0,09	0,13	0,16	1,18	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02	0,71
TIC_{900}	0,00	0,02	0,02	0,04	0,03	0,74	0,01	0,03	0,09	0,12	0,15	1,29
$*C_{ORG}$	0,00	0,29	0,92	1,14	1,47	5,57	0,00	0,30	0,92	1,14	1,47	5,57

* Zugehörige Referenzwerte der einzelnen Proben aus der BDF-Datenbank



Der grün hinterlegte Bereich bei der DIN 19539GS zeigt die Inertgasphase.

Abbildung 8: Gegenüber der Einwaage standardisierte Thermogramme der BDF-Rückstellproben gemessen nach DIN 19539 (links) und DIN 19539GS (rechts).

Ursache für die Verschiebung der Zuordnung von Kohlenstoffanteilen sind vermutlich die Unterschiede zwischen den thermischen Programmen. Bei der oGS-Variante findet die Bestimmung des ROC-Peaks bei 600 °C vor der Bestimmung des TIC_{900}-Peaks bei 900 °C statt. Bei der GS-Variante dagegen wird die Bestimmung des TIC_{900}-Peaks unter dem Inertgasstrom vorgezogen. Die Probe wird dabei direkt auf 900 °C erhitzt. Die Bestimmung des ROC-Peaks erfolgt anschließend durch Zurückstellen auf einen sauerstoffhaltigen Trägergasstrom bei 900 °C. In der Praxis kam es bei unseren Messungen jedoch höchstwahrscheinlich nicht zu einer vollständigen Unterdrückung der Oxidation von ROC, was die Freisetzung während der TIC_{900}-Bestimmung unter Inertgas zur Folge hatte. Die Folge ist, dass ein wesentlicher Teil des bei der oGS-Variante als ROC bestimmten Kohlenstoffs bei der GS-Variante dem TIC_{900} zugeschrieben wird. Untermauert wird diese Beobachtung auch durch die bessere Übereinstimmung der TOC-Werte mit den C_{ORG}-Werten des BDF-Datensatzes. Folglich raten wir von der Verwendung der GS-Variante ab und werden uns in der weiteren Auswertung auf die mit der oGS-Variante bestimmten Werte konzentrieren.

2.2.2 Informationsgehalt der organischen Kohlenstofffraktionen TOC_{400} und ROC

Betrachtet man die beiden organischen Fraktionen TOC_{400} und ROC, so lässt sich eine hohe Korrelation zwischen den beiden Kohlenstoff-Pools beobachten (Kendall Tau von 0,85). Das Verhältnis von ROC zu TOC bewegt sich für den Großteil der BDF-Rückstellproben zwischen 10 % und 15 %. Dabei liegt der Anteil für die meisten Proben nahe 10 %.

Aufgrund dieser hohen Korrelation der stabilen, organischen Kohlenstofffraktion ROC mit der labilen, organischen Fraktion TOC_{400} und somit auch dem gesamten organischen Kohlenstoff TOC ist über den absoluten ROC-Gehalt noch kein erheblicher Informationsgewinn hinsichtlich der Stabilität oder Qualität eines Kohlenstoffvorrats zu erzielen. Bei höheren TOC- oder TOC_{400}-Gehalten ist ausgehend von den untersuchten Rückstellproben in aller Regel auch ein steigender ROC zu erwarten (Abbildung 9). Um dennoch ein sinnvolles Qualitätsmaß für die Stabilität eines C-Vorrates zu ermitteln schlagen wir vor, den ROC-Gehalt relativ zum TOC-Gehalt anzugeben. Unterschiede in der Zusammensetzung des Kohlenstoffpools können so hervorgehoben werden, da die starke Korrelation von TOC und ROC aus der Betrachtung eliminiert wird und Abweichungen vom typischen ROC-Anteil hervorgehoben werden.

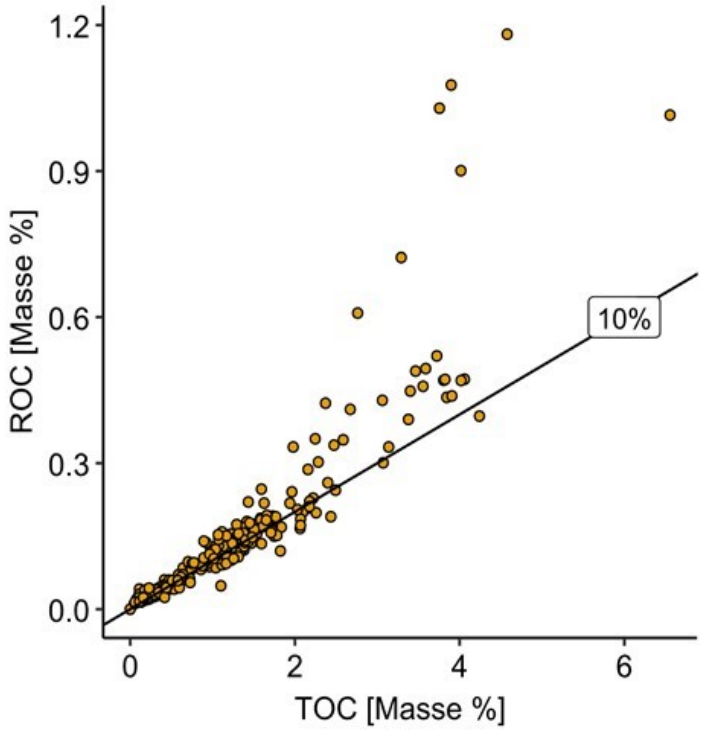


Abbildung 9: Scatterplot von gemessenem ROC gegenüber TOC und 10 %-Linie des Anteils ROC an TOC.

Da in der Probenauswahl sowohl Acker- als auch Grünlandstandorte vertreten sind, lässt sich so zum Beispiel ein Vergleich der beiden Landnutzungstypen durchführen. Die Verteilung der einzelnen Größen aller Proben sowie das ROC/TOC-Verhältnis sind überblicksmäßig in Abbildung 10 in Form von Violinen-Boxplots dargestellt. Die TOC-, TOC_{400}- und ROC-Gehalte in Grünlandstandorten sind dabei erwartungsgemäß für alle analysierten Proben im Mittel signifikant höher (Wilcoxon-Rangsummen-Tests, alle $p << 0{,}001$) als in Ackerstandorten. Für TOC liegen sie im Mittel bei 2,64 M-% in Grünlandstandorten gegenüber 0,81 M-% in Ackerstandorten, für TOC_{400} bei 2,24 M-% gegenüber 0,72 M-% und für ROC bei 0,40 M-% gegenüber 0,09 M-%. Betrachtet man neben den absoluten Konzentrationen aber auch das ROC/TOC-Verhältnis, so liegt dieses im Mittel für Grünlandstandorte mit 14,0 % signifikant höher als für Ackerstandorte mit 11,7 % (Wilcoxon-Rangsummen-Tests, $p = 0{,}001$).

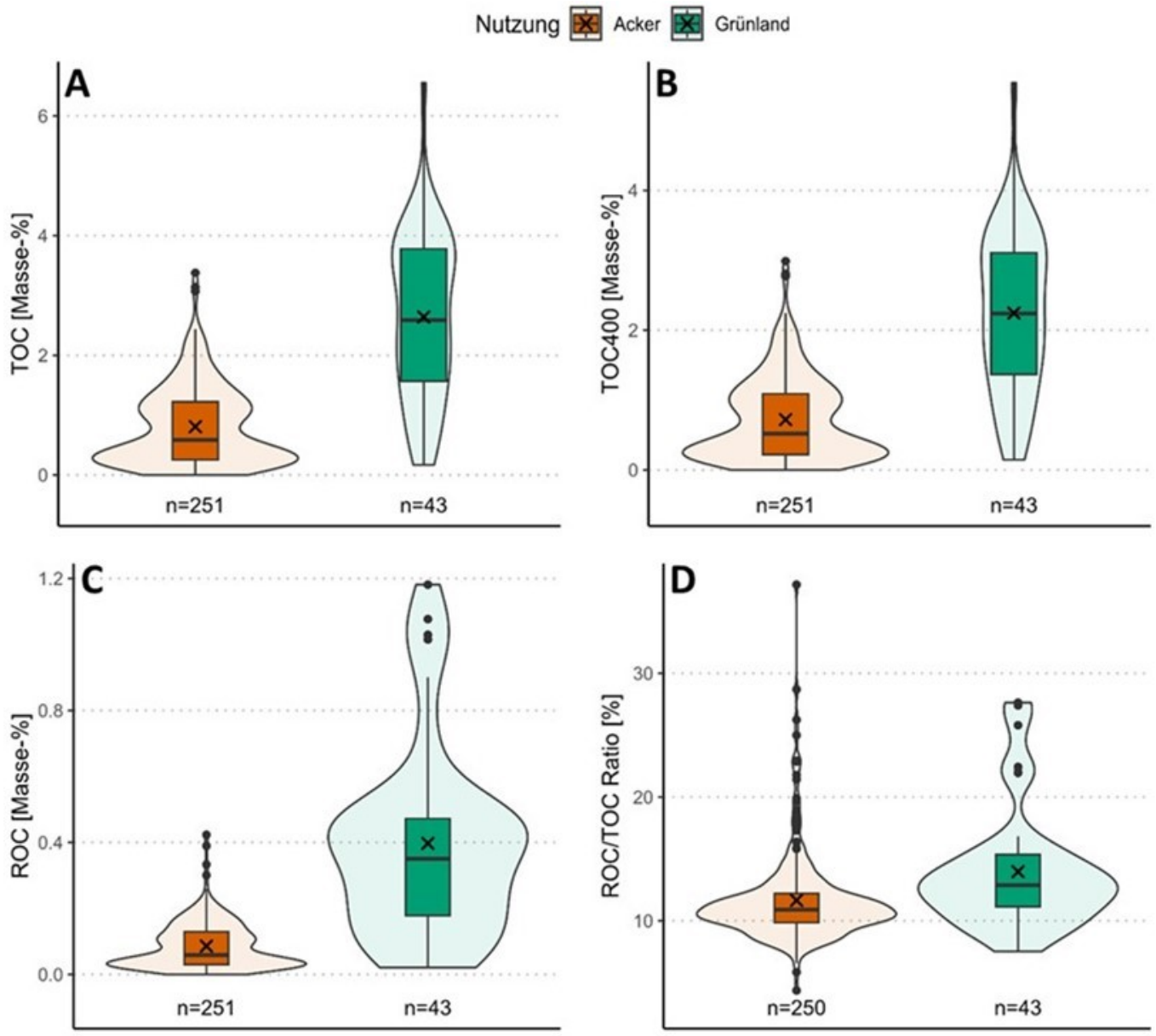


Abbildung 10: Boxplots der TOC- (A), TOC_{400}- (B), ROC-Gehalte (C) und ROC-Anteil am TOC-Gehalt (D) als Violinplots vergleichend für die Landnutzungen Acker und Grünland.

In Abbildung 11 ist das ROC/TOC-Verhältnis außerdem getrennt nach den Haupthorizonttypen A, B und C sowie für die Tiefenstufen 0–30 cm, 30–60 cm und > 60 (–91) cm dargestellt. Bei der horizontbezogenen Unterteilung lässt sich nur eine geringfügige, nicht signifikante (Wilcoxon-Rangsummen-Test, p = 0,26) Zunahme des ROC/TOC-Verhältnisses in den B-Horizonten gegenüber den A-Horizonten beobachten. Nur die C-Horizonte weisen merkliche und auch signifikant höhere (Wilcoxon-Rangsummen-Test, p = 0,007 gegenüber A und p = 0,092 gegenüber dem B) ROC-Anteile am TOC auf als die A- und B-Horizonte. Die Aussagekraft ist aber durch die geringe Anzahl von Proben aus C-Horizonten im Datensatz (n = 8) eingeschränkt.

Trennt man die ROC/TOC-Verhältnisse dagegen nach Tiefenstufen, so ist sowohl von 0–30 cm zur Tiefe 30–60 cm, als auch von 30–60 cm zu 60–91 cm eine geringe aber signifikante Zunahme (Wilcoxon Rangsummentests, $p = 0{,}007$ und $p < 0{,}001$) zu erkennen, die auf einen erhöhten Anteil stabilerer C-Pools in der Tiefe hinweist (auch wenn die C-Gesamtmenge mit der Tiefe meistens stark abnimmt).

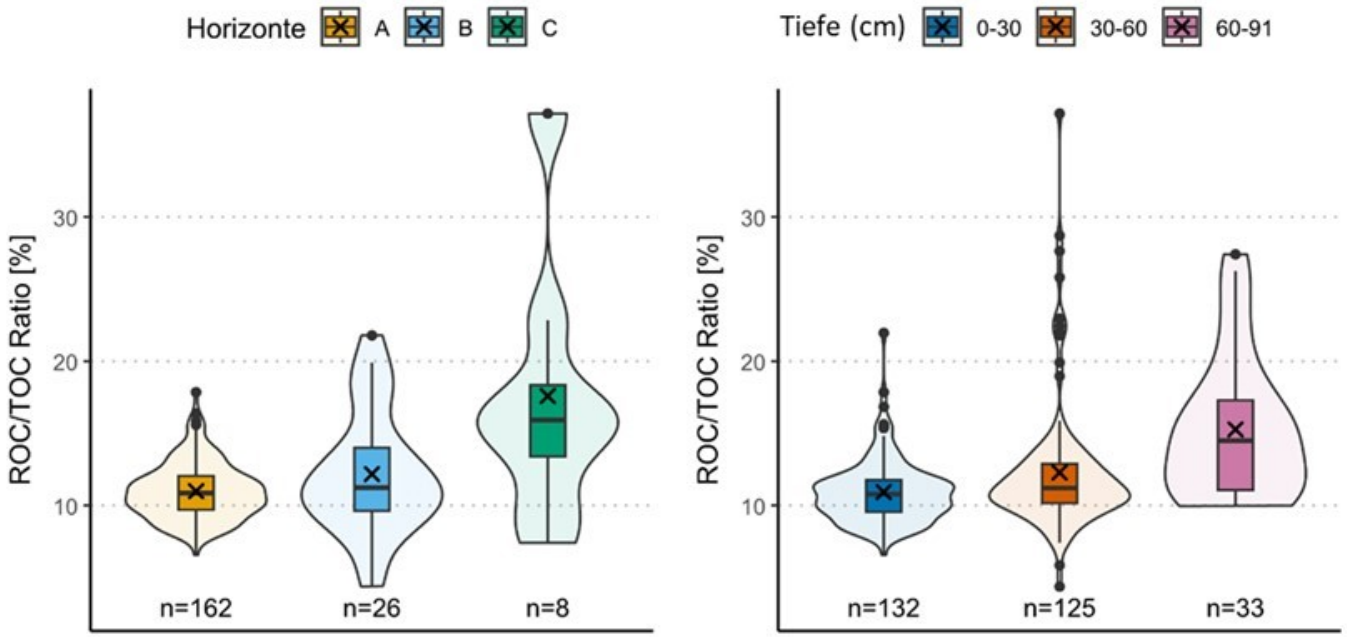


Abbildung 11: Boxplots der ROC-Anteile am TOC-Gehalt als Violinplots nach Haupthorizonten (links) und Tiefenstufen (rechts).

2.2.3 Beurteilung der Messgenauigkeit

Abschließend soll die Messgenauigkeit und Wiederholbarkeit der Bestimmung von Kohlenstofffraktionen nach DIN 19539 mithilfe des soliTOC cube evaluiert werden. Eine allgemeine Beurteilung der angewandten Methode ist bereits in der Norm in Form von Ergebnissen eines Ringversuchs gegeben (siehe Auszug in Tabelle 2). In diesem wurde die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der gemessenen Fraktionen durch wiederholte Messungen verschiedenster Proben ermittelt. Hervorzuheben ist die vergleichsweise hohe Standardabweichung zwischen den an der Ringstudie teilnehmenden Laboren (vgl. SDLabs in Tabelle 2).

Tabelle 2: Messgenauigkeit und Wiederholbarkeit der Analyse nach DIN 19539 (Auszug).

Material	Größe	n	o	Mittel [M-%]	SDLabs [M-%]	SDrep [M-%]
Sandboden	TOC_{400}	59	1	1,50	0,23	0,08
	ROC	56	0	0,31	0,20	0,04
	TIC_{900}	37	5	< 0,1	-	-
Auenboden	TOC_{400}	58	1	3,51	0,36	0,08
	ROC	58	1	0,46	0,34	0,05
	TIC_{900}	48	4	< 0,1	-	-
Kontroll-Standard	TOC_{400}	59	1	1,95	0,24	0,06
	ROC	59	1	1,77	0,23	0,12
	TIC_{900}	56	2	2,22	0,19	0,06

n – Anzahl teilnehmender Labore, o – Anzahl Ausreißer, SDLabs – Standardabweichung zwischen verschiedenen Laboren, SDrep – Mittlere Standardabweichung von Wiederholungsmessungen innerhalb der einzelnen Labore.

Anhand der wiederholten Bestimmung von Blindwerten konnte die Nachweis- (LD) und Bestimmungsgrenze (LQ) unseres Analysators ermittelt werden (Tabelle 3). Besonders relevant sind die Bestimmungsgrenzen für ROC und TIC_{900}, da die Messwerte im Vergleich zu den anderen Größen meist sehr niedrig ausfallen. Für die analysierten Rückstellproben liegen 20 % der Messwerte für ROC < LQ und 62 % der Messwerte für TIC_{900} < LQ. Für die anderen Größen liegt der Anteil der Werte < LQ deutlich unter 2 % der Messungen.

Tabelle 3: Berechnete Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bezogen auf eine Einwaage von 100 mg.

n = 37	Größe	Mittel [M-%]	SD [M-%]	LD [M-%]	LQ [M-%]
Blanks (Leerproben)	TOC_{400}	0,026	0,00085	0,029	0,035
	ROC	0,023	0,00050	0,025	0,028
	TIC_{900}	0,023	0,00058	0,025	0,029
	TOC	0,049	0,00098	0,052	0,059
	TC	0,072	0,00160	0,077	0,088

SD – Standardabweichung der Blindwertmessungen, LD – Nachweisgrenze, LQ – Bestimmungsgrenze.

Um die Messgenauigkeit zu quantifizieren wurde ein eigener Laborstandard aus einer Mischung von BDF-Proben hergestellt und mehrfach wiederholt gemessen. Anhand der Standardabweichung der Wiederholungsmessungen lässt sich das Konfidenzintervall abschätzen. Die so bestimmten absoluten und relativen Konfidenzintervalle für die einzelnen Größen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Für ROC

und TIC_{900} konnten vergleichsweise hohe relative Fehler beobachtet werden, die jedoch durch die niedrigen absoluten Gehalte (nahe der Bestimmungsgrenze) zu begründen sind. Für die anderen Größen wurde ein Fehler von < 3,6 % berechnet. Damit schneidet die Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem hier verwendeten soliTOC deutlich besser ab, als die in der DIN 19539 angegebene Reproduzierbarkeit (vgl. Tabelle 2, SDrep).

Tabelle 4: Konfidenzintervalle berechnet aus Wiederholungsmessungen des Hausstandards.

n = 84	Größe	Mittel [M-%]	SD [M-%]	95 %-Konfidenzintervall [M-%]	Rel. 95 %-Konfidenz-intervall [%]
BDF-Standard	TOC_{400}	1,59	0,028	0,056	3,54
	ROC	0,20	0,012	0,025	12,5
	TIC_{900}	0,055	0,0075	0,015	27,4
	TOC	1,79	0,029	0,056	3,12
	TC	1,84	0,031	0,061	3,33

Des Weiteren wurde ein zertifizierter Standard gemessen. Die mittleren gemessenen Gehalte der einzelnen Fraktionen sind in Tabelle 5 den mittleren durch den Hersteller gemessenen Gehalten sowie den theoretisch enthaltenen Werten gegenübergestellt. Zusätzlich ist das 95 %- Konfidenzintervall (zweifache Standardabweichung) der Wiederholungsmessungen angegeben.

Tabelle 5: Vergleich der Wiederholungsmessungen (Labor-Messung) des zertifizierten DIN-Referenzstandards mit den theoretisch enthaltenen und vom Hersteller gemessenen Vergleichswerten (Elementar-Messung).

	Zertifizierter DIN-Standard (Mittel ± 95 %-Konfidenzintervall) [M-%]		
	Theoretisch	Elementar-Messung n = 20	Labor-Messung n = 20
TOC_{400}	2,00	2,11 ± 0,1	2,2 ± 0,048
ROC	1,80	1,74 ± 0,05	1,61 ± 0,050
TIC_{900}	2,00	2,05 ± 0,05	1,97 ± 0,022
TOC	(3,80)*	(3,85 ± 0,11)*	3,81 ± 0,061
TC	(5,80)*	(5,90 ± 0,12)*	5,78 ± 0,066

* Rechnerisch aus den Werten für die Fraktionen bestimmt. Theoretische Werte beziehen sich auf die eingewogenen Anteile bei der Produktion des Standards.

Es ist zu erkennen, dass unsere Messungen den ROC im Vergleich zur Referenz merklich unterschätzen, während der TOC_{400} leicht überschätzt wird. Diese Tendenz ist jedoch auch für die zertifizierte Messung

durch den Hersteller zu erkennen. Insgesamt liegt unsere Messung des zertifizierten Standards trotz der größeren Abweichung bei ROC für alle Fraktionen innerhalb der zu erwartenden Standardabweichung zwischen Laboren (vgl. SDLabs Tabelle 2).

2.2.4 Beurteilung des Messaufwandes und der Betriebskosten

Der soliTOC cube ermöglicht eine volle Bestückung des Autosamplers mit Stahltiegeln auf 90 Plätzen. Unter Berücksichtigung von regelmäßigen Messungen von Standards liegt die Kapazität bei 80 Proben. Je nach Routine und Geschwindigkeit des Einwägens werden ca. 4 Stunden zur Vorbereitung benötigt. Die Messung kann dabei bereits während des Einwägevorgangs begonnen werden. Eine Messung nach DIN 19539 nimmt circa 30–40 Minuten in Anspruch. Unter Berücksichtigung von Einlaufmessungen, Blank-Messungen und Standardmessungen (z.B. Tagesfaktor) ergibt sich somit eine mittlere Analysendauer von ca. 40–50 Minuten pro Probe.

Zur Reinigung der Probentiegel empfehlen wir nach dem Ausklopfen von Probenresten die Verwendung einer Druckluftpistole. Wenn eine größere Anzahl an Tiegeln zu reinigen ist, eignet sich auch eine Siebgarnitur (Deckel, 2 mm Sieb, Boden) zum groben Säubern der Tiegel. Für die Reinigung der Tiegel nach einem vollen Probenlauf sind nicht mehr als 20–30 Minuten nötig. Somit ist ein Probendurchsatz von 80 Proben innerhalb von 2 Tagen möglich, wobei höchstens 5 Stunden aktive Arbeitszeit benötigt wird.

Der Chemikalienverbrauch des soliTOC setzt sich wie folgt zusammen:

- Der soliTOC cube besitzt während des Messbetriebs (ohne Inertgasphase) einen Gasstrom von ca. 750 mL pro Minute. Hiervon sind 580 mL reines N_2 als Trägergasstrom sowie 170 mL N_2/O_2-Gemisch an der Greiferlanze zur Oxidation der Probe.
- Ein regelmäßiges Tauschen des Trockenmittels ist ebenfalls notwendig. Ursprünglich wurde das nicht mehr produzierte Sicapent® als Trockenmittel verwendet. Hier war eine Neubefüllung der Trockensäule nach bereits 150 Messungen nötig. Nach dessen Aufbrauchen stellten wir auf Mg-Perchlorat als Trockenmittel um, welches deutlich langlebiger ist. Eine Füllung reicht hier mindestens mehrere Hundert Messungen.
- Seltenere Chemikalienwechsel und Wartungsarbeiten in Intervallen von ca. allen 5000 Proben umfassen den Austausch:
  - des Platinkatalysators
  - des Halogenabsorbers (Messingwolle)
  - des Greiferarms und des Verbrennungsrohres

- Weitere kleinere Verbrauchs- und Verschleißposten beinhalten Dichtringe und Schlauchverbindungen, Verschleiß von Tiegeln, Dichtfett und Messstandards.

Eine Auflistung der zu erwartenden Verbrauchs- und Verschleißkosten für den Betrieb des soliTOC cube ist im Anhang A 2 zu finden.

2.2.5 Zusammenfassende Einschätzung der thermisch gestuften Analyse

In der Literatur sind eine Vielzahl physikalisch-chemischer Fraktionierungsmethoden zur Differenzierung von Kohlenstoffvorräten in Böden mit unterschiedlich vielen Fraktionen und unterschiedlich guter Reproduzierbarkeit zu finden (POEPLAU et al., 2018). Unter dem Gesichtspunkt eines Kohlenstoffmonitorings mit dem Anspruch eines vierstelligen Probendurchsatzes sind die dargestellten Aufbereitungsmethoden jedoch alle zu zeitaufwendig. Eine deutlich kostengünstigere und schnellere Alternative zur Abbildung verschieden stabiler Kohlenstoffpools bieten hier thermische Fraktionierungsmethoden (CÉCILLON et al., 2018; SAENGER et al., 2015).

Die von uns getestete, thermisch gestufte Analyse nach DIN 19539 mit dem soliTOC cube war in der Lage neben der Bestimmung von TC und TOC zwischen einem labilen und stabilen organischen Pool (TOC_{400} und ROC) zu differenzieren. Aufgrund der durchweg geringen Gehalte in den Referenzproben ist die Beurteilung der Messgenauigkeit der TIC_{900}-Fraktion nur eingeschränkt aussagekräftig.

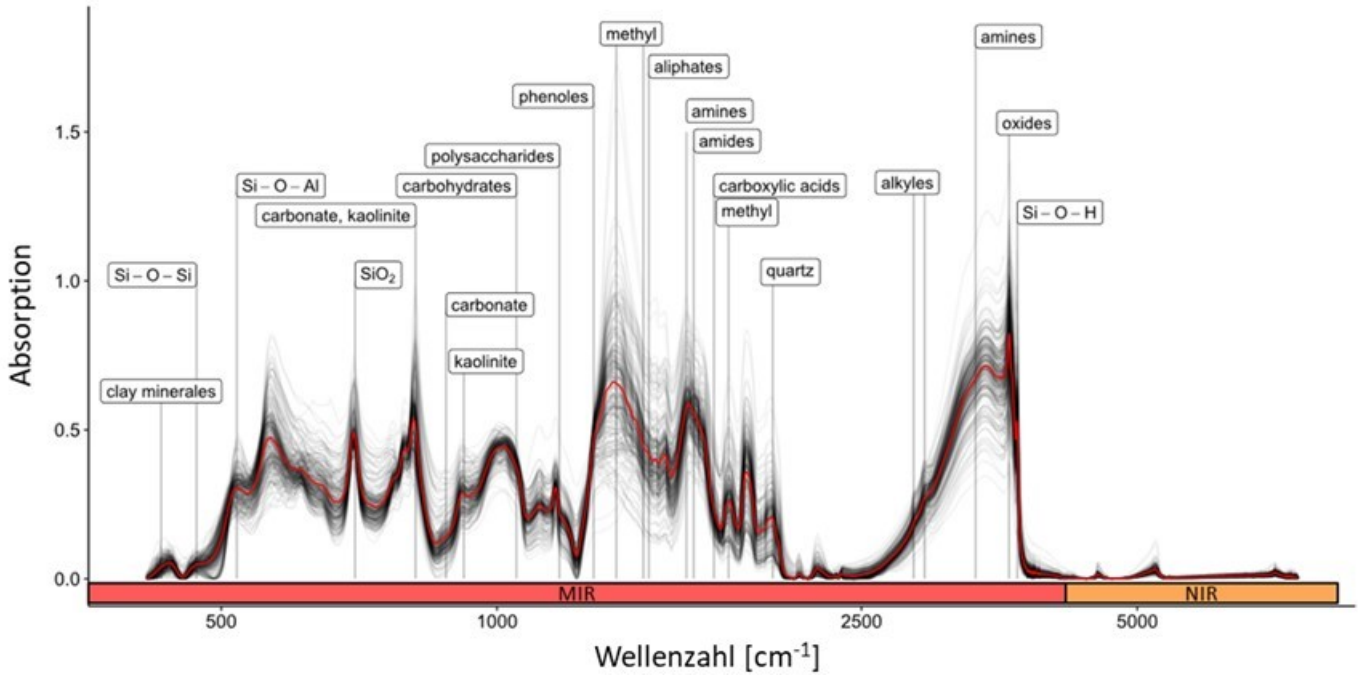
Durch die DIN 19539 werden zwei Messvarianten vorgegeben. Die alternative Variante mit Inertgasphase konnte bei unseren Messungen keine zufriedenstellende Separierung der Fraktionen ROC und TIC_{900} erzielen. Deswegen empfehlen wir ausschließlich der Verwendung der Variante ohne Inertgasphase. Aufgrund dieser Diskrepanz wird in der neuen DIN EN 17505 nun auch eine klarere Deklaration der Variante vorgeschrieben.

In der Literatur sind neben Befürwortern von thermischen Fraktionierungsverfahren auch kritische Stimmen zu finden, die die Korrelation von biologischer und thermischer Stabilität von organischem Kohlenstoff anzweifeln (HELFRICH et al., 2010; SCHIEDUNG et al., 2017). Sofern man sich der Limitationen der thermischen Analyse bewusst ist (HELFRICH et al., 2010), kann die thermische Fraktionierung aber eine praktikable Methode sein. In einer aktuellen Studie betonen SCHIEDUNG et al. (2024) die Effektivität kombiniert eingesetzter thermischer und chemometrischer Fraktionierungsansätze. Grundsätzlich handelt es sich bei nahezu allen Messgrößen, die am Ende der verschiedenen Fraktionierungsverfahren stehen, um Summenparameter, die eine Spanne entlang des Stabilitätsgradienten der organischen Materie in Böden abbilden. Entsprechend werden sich verschiedene Fraktionierungsmethoden hinsichtlich ihrer Unterteilung des Kohlenstoffpools immer etwas unterscheiden.

Unserer Ansicht nach ist die thermische Fraktionierung die einzige Methode, die hinsichtlich Kosten und Aufwand unter den gegebenen Anforderungen eines kontinuierlichen Kohlenstoffmonitorings mit hohem Probendurchsatz umsetzbar ist. Physikalisch-chemische Fraktionierungsverfahren erfordern einen hohen aktiven Zeitaufwand, Laborplatz und haben zum Teil einen hohen Chemikalienverbrauch. Dadurch sind sie nur begrenzt skalierbar. Mit der thermischen Fraktionierung ist der Probendurchsatz dagegen mit dem von herkömmlichen TOC-Analysatoren vergleichbar, sodass der benötigte Probendurchsatz für ein Monitoring relativ einfach erreicht werden kann.

2.3 Ergebnisse der midDRIFT-Spektroskopie

Die erstellte spektrale Datenbank umfasst nach der Entfernung von Ausreißern und fehlerhaften Scans 291 Proben. Die Spanne der vorbehandelten Spektren sowie deren Mittelwert sind in Abbildung 12 dargestellt. Es wurden einige Absorptionspeaks relevanter Stoffgruppen hervorgehoben, die sich bereits mit bloßem Auge erkennen lassen. Der Vergleich des MIR- mit dem NIR-Bereich der Spektren zeigt dabei die Informationsdichte in den MIR-Banden.



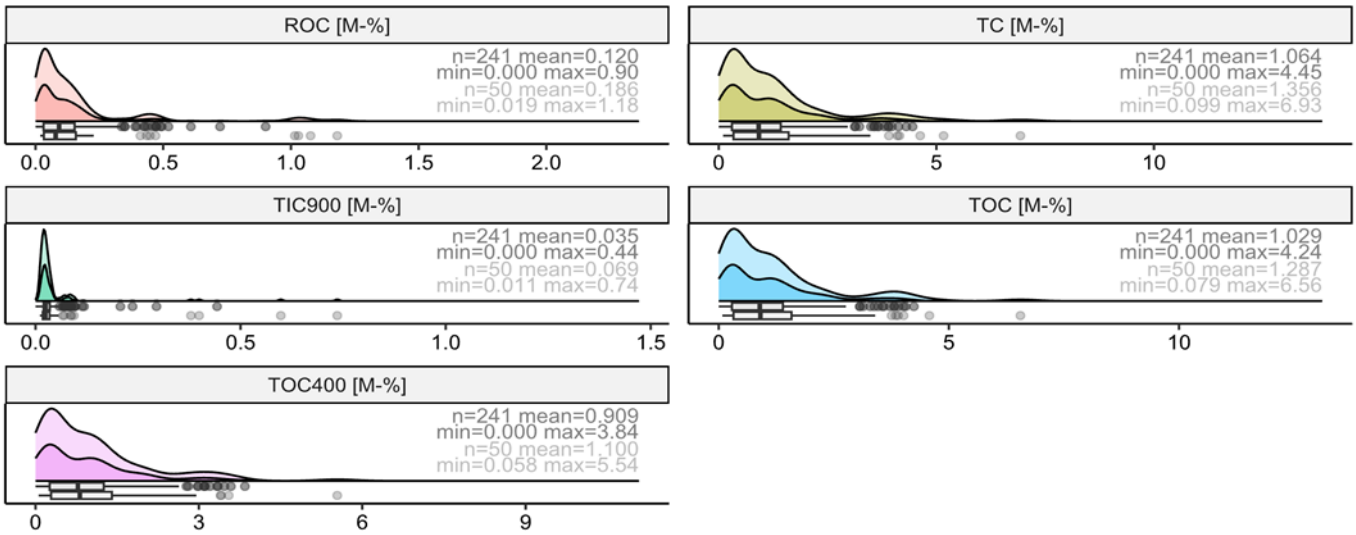
Eine Auswahl relevanter Absorptionsbänder ist hervorgehoben. Die Wellenzahl ist logarithmiert dargestellt, um den MIR-Bereich zu entzerren.

Abbildung 12: Basislinienkorrigierte Einzelspektren und mittleres Spektrum der Spektraldatenbank (rot).

Für die Kalibrierung der chemometrischen Modelle wurde die spektrale Datenbank basierend auf einem quantilgestaffeltem zufälligen Sampling der Zielvariablen in 75 % Trainings- und 25 % Testdatensätze unterteilt. Alternativ zur Unterteilung basierend auf der Zielvariable wäre auch eine Unterteilung basierend auf der Ähnlichkeit der Vorhersagevariablen (Spektren) selbst möglich. Des Weiteren sind in

der Literatur eine Vielzahl von Sampling-Algorithmen beschrieben, die in der Chemometrie breite Verwendung finden. Zu diesen gehören unter anderem Kennard-Stone, k-Means-Clustering oder Conditional Latin-Hypercube-Sampling. Dabei besitzen alle Algorithmen ihre Vor- und Nachteile wie die bevorzugte Auswahl von Extremwerten, eine gleichmäßige Deckung oder möglichst gleiche Varianz (WADOUX et al., 2021). Grundsätzlich ist hier jedoch nicht mit einer erheblichen Verbesserung gegenüber einem zufälligen Sampling zu rechnen. Da ein Wechsel des Sampling-Algorithmus auch mit dem erheblichen Rechenaufwand der Neugenerierung der Modelle verbunden wäre, wurde hier vorerst nicht weiter exploriert.

Die mittels soliTOC gemessenen Kohlenstofffraktionen von Trainings- und Testdatensatz sind hinsichtlich ihrer Verteilungen kohärent (Abbildung 13). Um zu überprüfen, ob das quantilgestaffelte Sampling eine kohärente Aufteilung des Datensatzes hinsichtlich der komplexen Spektren erzielt, wurde eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) durchgeführt. Der Trainings- und der Testdatensatz zeigen dabei im Raum der ersten Hauptkomponenten eine hohe Deckungsgleichheit (Abbildung 14). Im Testdatensatz sind Extremwerte jedoch etwas schwächer vertreten als im Trainingsdatensatz.



Dunkle Farben: Trainingsdaten, helle Farben: Testdaten, jeweils als skalierte Dichteverteilungen und Boxplots.

Abbildung 13: Normierte Verteilungskurven der mittels soliTOC gemessenen Kohlenstofffraktionen und Gesamtgehalte für Trainings- und Testsets.

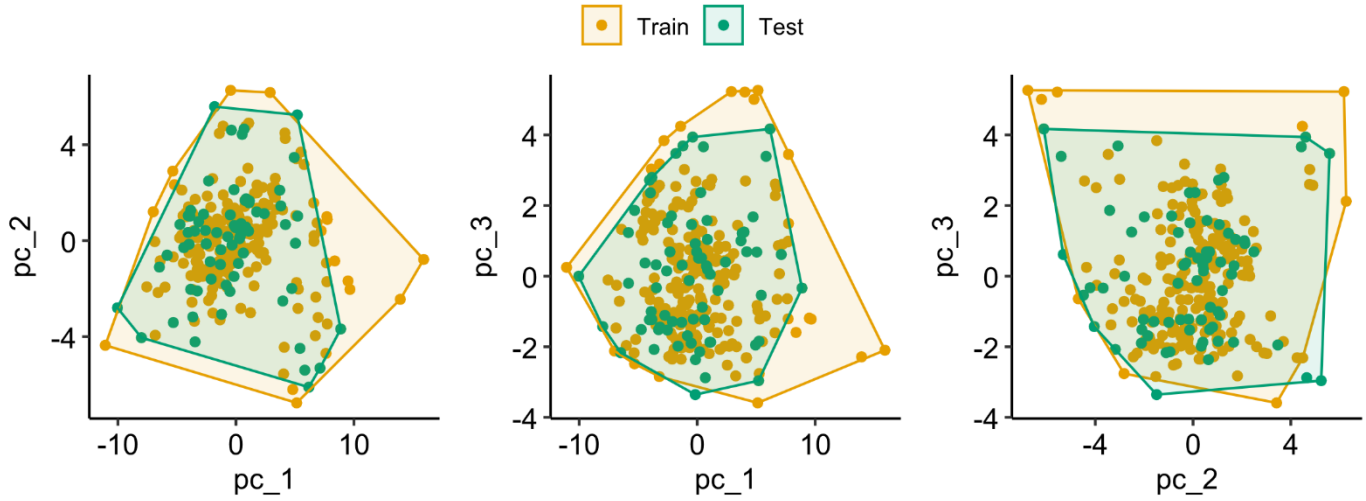


Abbildung 14: Darstellung der Trainings- und Testsets für den Gesamtkohlenstoffgehalt TC mit konvexer Hülle im Raum der ersten drei Hauptkomponenten (pc_1, pc_2, pc_3) der Hauptkomponentenanalyse.

2.3.1 Spektrales Pre-Processing und dessen Einfluss auf die Vorhersagegenauigkeit der chemometrischen Modelle

Zur Vorbereitung der Spektren für die Modellkalibrierung wurden verschiedene Vorbehandlungstechniken und Kombinationen auf die Spektren angewandt (siehe Kapitel 2.1.4 Spektroskopie und Modellentwicklung). Der Einfluss der verschiedenen Pre-Processing-Schritte auf die Spektren ist in Abbildung 15 visualisiert. Im Panel A2 ist zum Beispiel noch ein deutliches Rauschen der Rohspektren zu erkennen, welches durch die Savitzky-Golay-Glättung (Panel B) nahezu vollständig entfernt wird. Eine Glättung mit breiteren Fenstern als die hier verwendeten 21 cm^{-1} würde die Qualität der Spektren nur wenig erhöhen und sogar den gegenteiligen Effekt bewirken und zunehmend tatsächlichen Informationsgehalt (Absorptionsfeatures) aus den Spektren entfernen. Weitere streuungskorrigierende Transformationen eliminieren den durch die unterschiedliche Eindringtiefe, diffuse Reflektion und Messbedingungen verursachten Offset zwischen den Spektren (Panels C-F). Für die Ableitungen (E, F) wurde dabei ein breiter Savitzky-Golay-Filter mit einem Fenster von 41 cm^{-1} verwendet, da das hier verbleibende Rauschen sonst stark amplifiziert worden wäre.

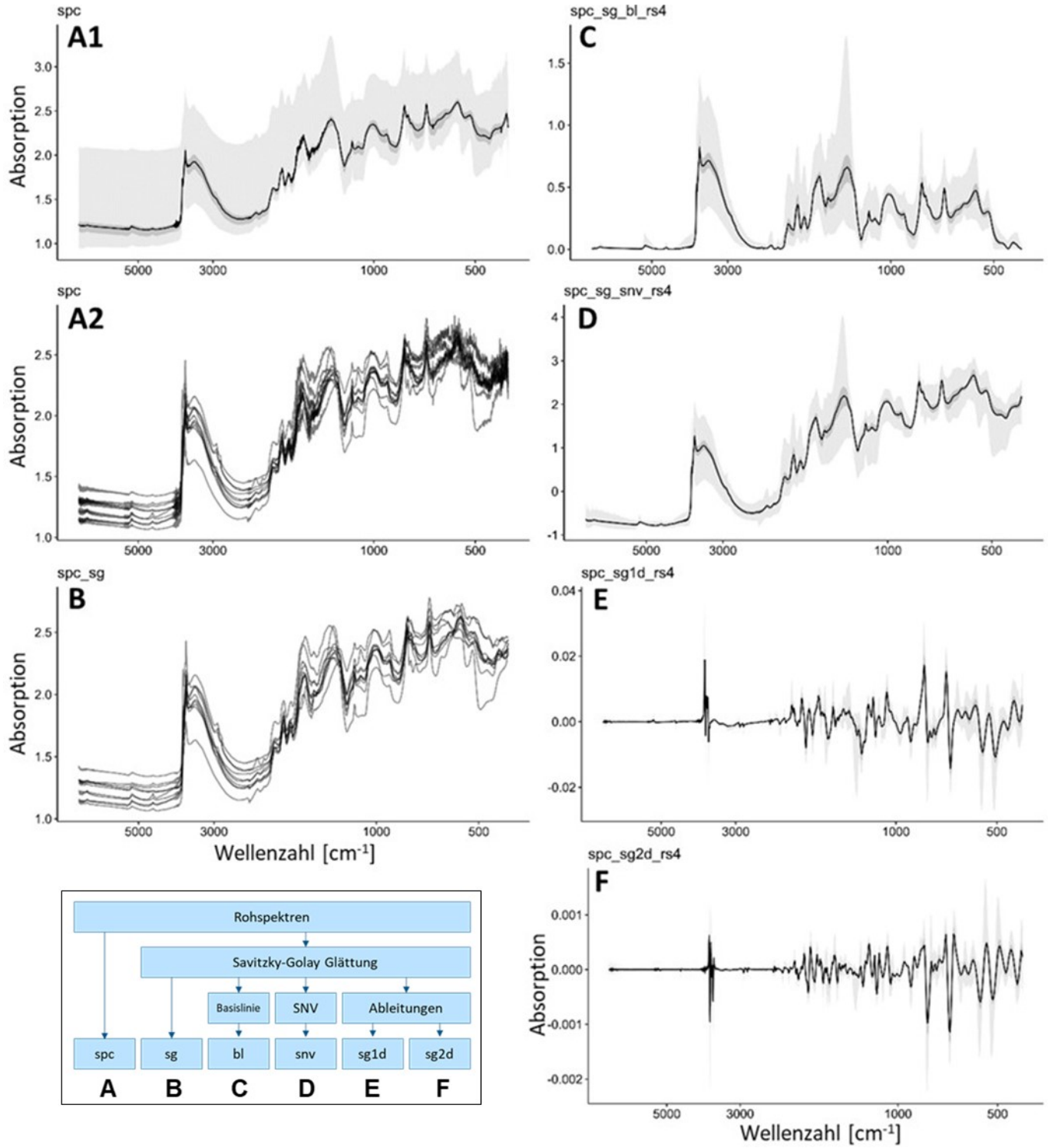


Abbildung 15: Auswirkungen der verschiedenen Pre-Processing-Schritte auf die Spektren (Schema unten links): A1 – Rohspektren (spc) mit Offset in grau, A2 – Auswahl von 10 einzelnen Roh-Spektren (spc) aus A1, B – Savitzky-Golay-Glättung auf A2 (spc_sg), C – Basislinienkorrektur von B (spc_sg_bl_rs4), D – Standard-Normal-Variate von B (spc_sg_snv_rs4) durch Skalieren und Zentrieren der Spektren. E – erste Savitzky-Golay-Ableitung von B (spc_sg1d_rs4) zur Ableitung der Steigung der Peaks, F – zweite Savitzky-Golay-Ableitung von B (spc_sg2d_rs4) analog zu E.

Um einen Vergleich der verschiedenen Pre-Processings in Kombination mit den drei genutzten Modelltypen für alle Zielvariablen hinweg zu ermöglichen, wurde der relative RMSEP für jede Zielvariable berechnet (siehe Kapitel 2.1.4 Spektroskopie und Modellentwicklung). Eine enge Verteilung der Werte suggeriert eine robustere Performance über alle Zielvariablen hinweg (Abbildung 16). Die im allgemeinen besten Pre-Processing-Varianten sind die Savitzky-Golay-Glättung alleine, gefolgt von einer Basislinienkorrektur oder Standard-Normal-Variate-Korrektur. Dabei performen MBL-Modelle mit einer zusätzlichen Streuungskorrektur im Allgemeinen besser, während Cubist die im Mittel beste Performance für die lediglich geglätteten Spektren aufweist. Die PLS-Modelle sind im Allgemeinen MBL und Cubist unterlegen. Es ist hier jedoch die große Spanne der relativen Performance hervorzuheben. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass wenngleich einige Kombinationen im Mittel einen Performance-Vorteil aufweisen, diese für individuelle Variablen nicht die optimale Wahl sein müssen. Daher empfehlen wir bei der Kalibration neuer Modelle verschiedene Modell- und Pre-Processing-Kombinationen zu testen.

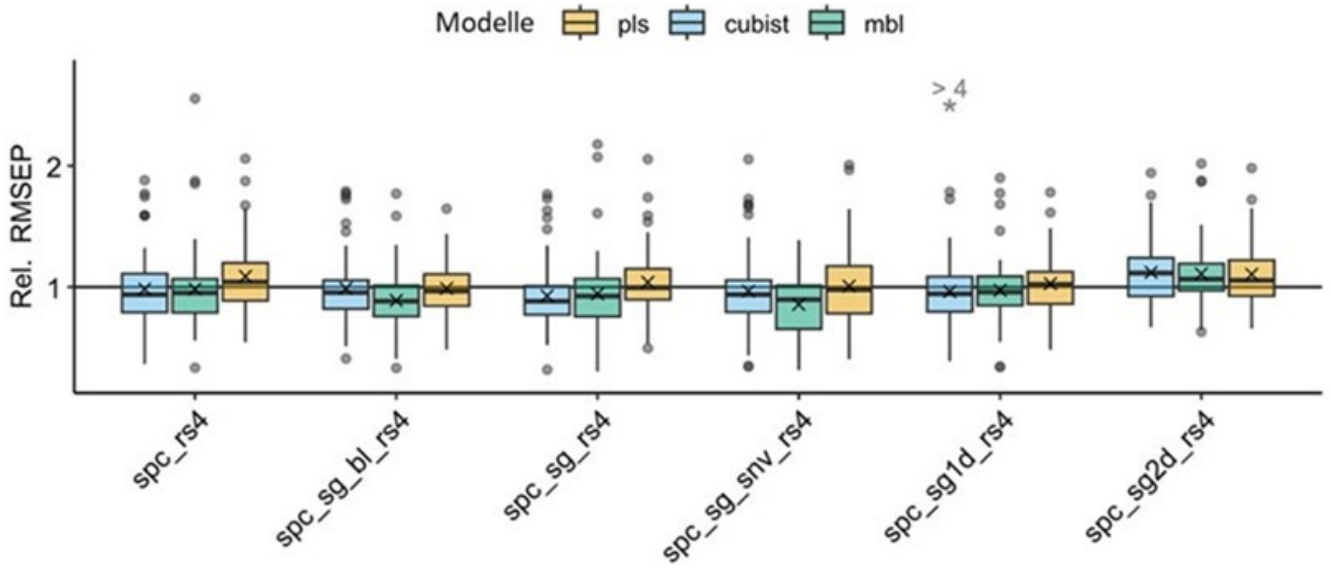
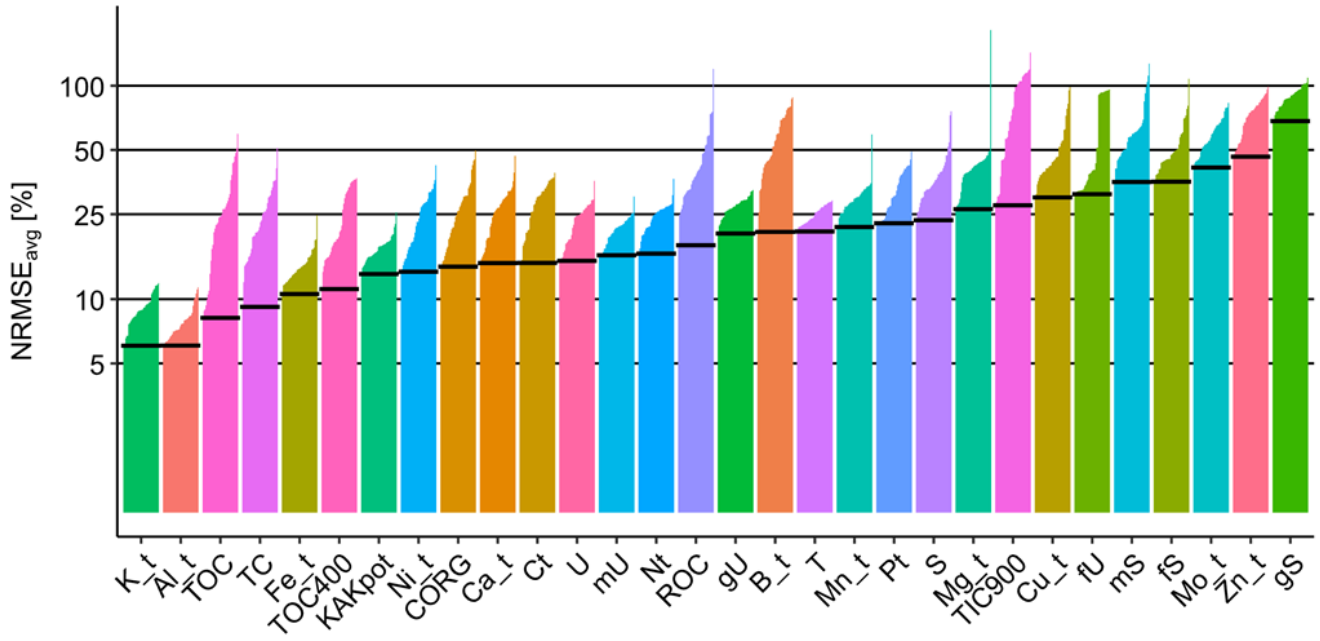


Abbildung 16: Modellperformance für Pre-Processing-Kombinationen: spc_rs4 – Rohspektren, spc_sg_bl_rs4 – Savitzky-Golay-Glättung + Baseline-Korrektur, spc_sg_rs4 – Savitzky-Golay-Glättung, spc_sg_snv_rs4 – Savitzky-Golay-Glättung + Standard-Normal-Variate-Korrektur, spc_sg1d_rs4 – erste Savitzky-Golay-Ableitung, spc_sg2d_rs4 – zweite Savitzky-Golay-Ableitung. Rel. RMSEP – RMSEP der Modellläufe jeder Variable bezogen auf den mittleren RMSEP aller Modellläufe dieser Variable.

Die Performance der kalibrierten Modelle für die Bestimmung der einzelnen Zielvariablen wird in der Abbildung 17 vergleichend dargestellt. Die Verwendung des gegenüber dem Mittel der Zielvariable normalisierten NRMSEavg ermöglicht den direkten Vergleich der Performance verschiedener Variablen. Der NRMSEavg für individuelle Modellläufe (Kombinationen aus Modelltyp, Pre-Processing und Transformation) kann eine erhebliche Spanne aufweisen (Verteilung der Performancemaße über der Referenz des besten Modells). Für einige Variablen (K_t, Al_t, TOC, TC) konnten Modelle mit einem NRMSEavg von unter 10 % kalibriert werden. Für den Großteil der Variablen liegt der NRMSEavg der besten

Modelle unter 25 %, während er für einige Variablen über 25 % (Mg_t, Pt, TIC_{900}, Cu_t, fU, mS, fS, Mo_t, Zn_t) beziehungsweise sogar über 50 % (gS) liegt. Die Performance der besten Modelle der drei Modelltypen für die einzelnen Zielvariablen ist im Anhang A 3 dargestellt.



Schwarze Querbalken – NRMSEavg des jeweils besten Modells jeder Variable. Achsenskalierung logarithmiert.

Abbildung 17: Vorhersagegenauigkeit der Zielvariablen als NRMSEavg (gegenüber dem Mittelwert der Beobachtungen normalisierter RMSE der Validierung mit Testdatensatz aller Modelle), gestaffelt nach Variablen auf der x-Achse.

Anhand des RMSEP wurde für jede kalibrierte Variable die beste Kombination aus Modelltyp, Pre-Processing und Transformation ausgewählt. Die jeweiligen Modelle sowie die Evaluierungsstatistiken der Validierung mit dem Testdatensatz sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Für 14 der 30 betrachteten Variablen konnten Modelle kalibriert werden, die ein $R2 > 0{,}9$ erzielen. Hierzu zählen die organischen Kohlenstofffraktionen TOC_{400} und ROC, der gesamte (TC, C_t) sowie der gesamte organische (TOC sowie C_{ORG}) Kohlenstoff, der Gesamt-Stickstoffgehalt Nt, die potentielle Kationenaustauschkapazität KAKpot sowie einige weitere Elementgehalte (Al_t, B_t, Cu_t, Fe_t, K_t, Ni_t). Für weitere 14 Variablen konnten Modelle kalibriert werden, die einen $R2 > 0{,}7$ erzielten. Hierzu zählen alle Haupttexturklassen (S, U, T), die anorganische Kohlenstofffraktion TIC_{900}, der Gesamtphosphorgehalt Pt sowie weitere Elementgehalte (Ca_t, Mg_t, Mn_t, Mo_t, Zn_t) und einige Texturunterklassen (mS, fS, gU, mU).

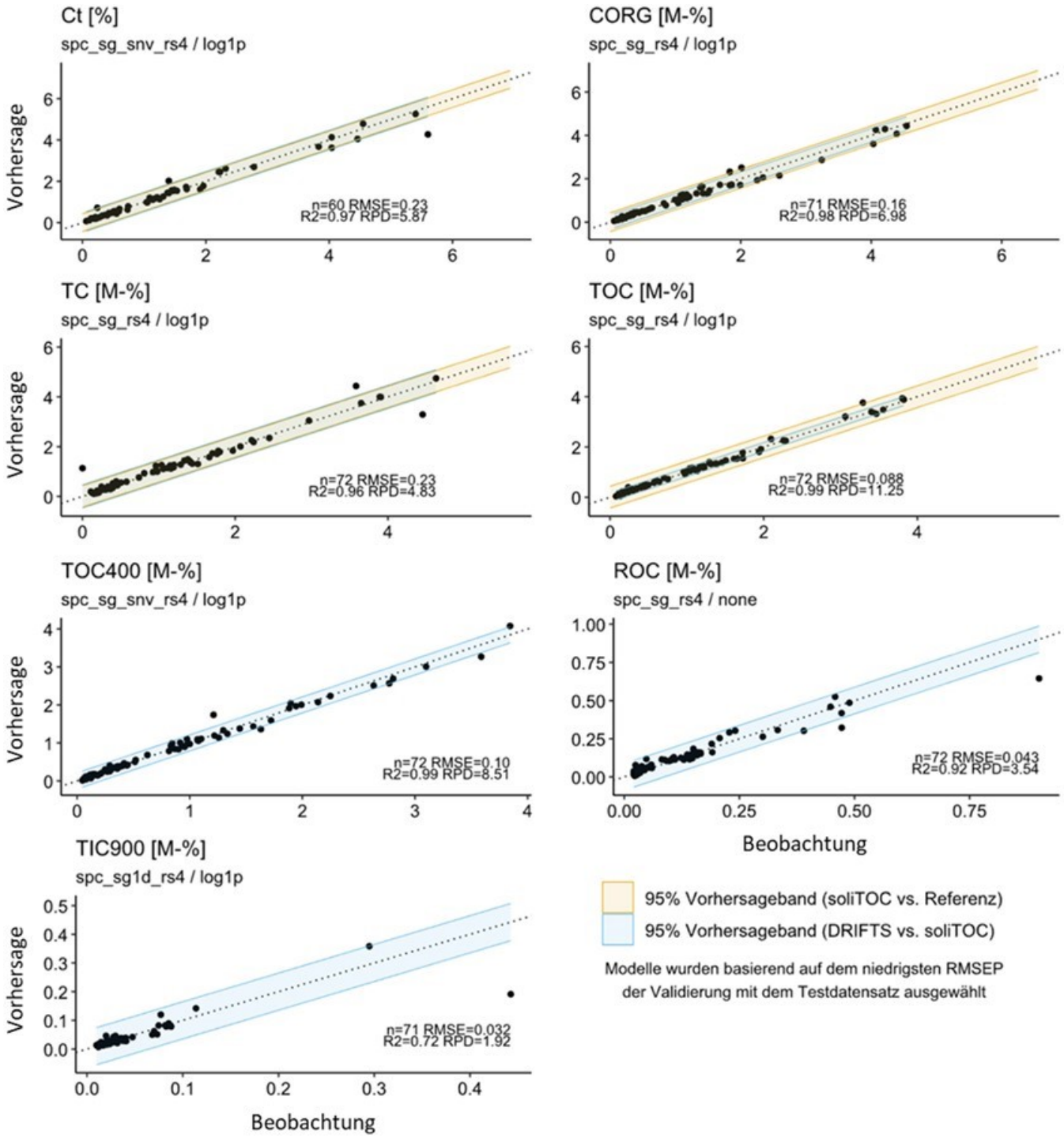
Tabelle 6: Validierungsstatistiken der nach RMSEP ausgewählten besten Modelle für jede Variable.

Variable	Modell	Pre-Processing	Trans.	RMSEP	R2	RPD	Lin's CCC	Steigung	Bias
TOC_{400}	cubist	sg_snv	log1p	0,105	0,986	8,51	0,993	1,01	0,005
ROC	mbl	sg_snv	none	0,0251	0,979	6,92	0,989	1,01	0,0015
TIC_{900}	mbl	sg	none	0,00901	0,866	2,75	0,919	1,17	-0,00027
TOC	cubist	sg	log1p	0,0881	0,992	11,3	0,996	0,98	-0,0069
TC	mbl	sg_bl	log1p	0,108	0,991	10,4	0,995	1,01	0,012
C_{ORG}	cubist	sg	log1p	0,159	0,979	6,98	0,989	1,03	0,0058
Ct	mbl	sg_snv	log1p	0,179	0,968	5,6	0,984	0,977	0,017
Nt	cubist	sg	log1p	0,0186	0,951	4,57	0,975	1	-0,00022
Pt	mbl	sg_bl	none	0,0207	0,873	2,82	0,93	1,03	-0,0027
KAKpot	cubist	roh	none	2,06	0,927	3,72	0,964	0,947	0,45
T	cubist	sg_snv	none	2,85	0,737	1,96	0,839	1,08	-0,056
U	cubist	sg	none	7,72	0,884	2,95	0,934	1,07	0,44
S	mbl	sg_snv	none	8,33	0,893	3,08	0,94	1,06	-0,93
gS	pls	sg	none	4,19	0,66	1,73	0,781	1,1	-0,13
mS	cubist	sg_snv	none	5,6	0,881	2,92	0,931	1,13	1,5
fS	cubist	sg_snv	none	5,11	0,8	2,25	0,88	1,11	0,62
gU	cubist	sg_snv	none	5,38	0,853	2,63	0,913	1,12	-0,14
mU	cubist	sg_bl	log1p	2,84	0,89	3,04	0,937	1,12	0,61
fU	pls	sg	log1p	2,15	0,544	1,49	0,733	0,892	0,25
Al_t	cubist	sg	none	3551	0,965	5,39	0,981	1,05	49
B_t	mbl	sg1d	log1p	9,86	0,912	3,4	0,957	0,947	-1
Ca_t	pls	sg1d	log1p	819	0,888	3,01	0,943	0,956	50
Cu_t	cubist	sg	log1p	9,15	0,954	4,68	0,977	0,987	1,2
Fe_t	mbl	sg_snv	log1p	2534	0,949	4,44	0,973	1,02	-424
K_t	pls	sg_snv	none	1279	0,941	4,16	0,971	0,972	80
Mg_t	mbl	roh	none	1681	0,75	2,01	0,871	0,9	74
Mn_t	mbl	sg	none	155	0,871	2,81	0,933	0,973	-35
Mo_t	cubist	sg2d	log1p	0,373	0,803	2,27	0,901	0,906	-0,037
Ni_t	cubist	sg_bl	none	3,21	0,956	4,82	0,978	0,981	-0,3
Zn_t	mbl	sg_snv	none	63,3	0,858	2,67	0,917	1,1	5,7

Die Ergebnisse der Modellkalibrierung für den Gesamtkohlstoff und die einzelnen Fraktionen sollen anhand der besten mit Cubist gefitteten Modelle diskutiert werden. Abbildung 18 zeigt die Vorhersagen der Modelle für die jeweiligen Zielgrößen gegenüber den Referenzwerten. Zusätzlich sind die 95 %-Vorhersagebänder der Vorhersagen eingezeichnet. Für den gesamten sowie den gesamten organischen Kohlenstoff sind auch die 95 %-Vorhersagebänder für die Bestimmung mittels soliTOC gegenüber den Referenzwerten eingezeichnet, um die Genauigkeit der chemometrischen Bestimmung mit der Genauigkeit der „klassisch" analytischen Bestimmung zu vergleichen.

Hier zeigt sich, dass die spektroskopisch bestimmten Kohlenstoffgehalte insbesondere für den organischen Kohlenstoff eine ähnliche, wenn nicht sogar bessere Vorhersagegenauigkeit liefern, wie die mittels soliTOC bestimmten TC- und TOC-Fraktionen im Vergleich zu den Ct- und C_{ORG}-Referenzwerten. So liegt zum Beispiel der RMSEP der Modellvorhersagen für TOC beim Testdatensatz bei 0,088 M-% (R2 = 0,99, n = 72), während der TOC des soliTOC im Vergleich mit dem C_{ORG} aus der Referenzdatenbank einen RMSEP von 0,22 M-% (R2 = 0,96, n = 291) erzielt. Es ist jedoch zu betonen, dass ein Großteil (85 %) der Kalibrier- und Testdaten Kohlenstoffgehalte von unter 2 M-% besitzen. Daher ist davon auszugehen, dass die Vorhersagegenauigkeit im oberen Wertebereich der Variablen abnehmen wird. In der Folge ist trotz eines bis > 4 % reichenden Wertebereichs der Kalibration für TOC, TC, TOC_{400}, C_{ORG} und Ct nur bis ca. 3 M-% von einer zuverlässigen Vorhersage der Kohlenstoffgehalte auszugehen.

Während die Modelle für TC, TOC und TOC_{400} trotz des eingeschränkten Anwendungsbereichs als sehr genau einzustufen sind, kann für ROC (R2 = 0,92) und TIC_{900} (R2 = 0,72) eine etwas geringere Vorhersagegenauigkeit beobachtet werden. Wir vermuten die Ursache hierfür einerseits im noch enger eingeschränkten und rechtschieferen Wertebereich verglichen mit TC, TOC und TOC_{400}. Ferner kommt hinzu, dass die gemessenen Gehalte für ROC und insbesondere TIC_{900} im Vergleich sehr gering ausgefallen sind. Die gemessenen Werte lagen nahe der bzw. bei TIC_{900} oftmals unter der Bestimmungsgrenze. Entsprechend hoch ist auch das Signal-Rauschen-Verhältnis, was sich wiederum in der Messgenauigkeit der Referenzmethode und letztendlich in der Vorhersagegenauigkeit der Modelle widerspiegelt.



Die 95 %-Vorhersagebänder (2-fache Standardabweichung) der Neubestimmung von Ct als TC und C_{ORG} als TOC in orange dargestellt, für die Bestimmung mittels midDRIFT-Spektroskopie in blau.

Abbildung 18: Vorhersagen der Cubist-Modelle für Gesamtkohlenstoff und Kohlenstofffraktionen mit dem jeweils niedrigsten RMSEP der Validierung mit dem Testdatensatz (Beobachtung).

2.3.2 Einfluss der Mahlgarnitur auf die Spektren und die Vorhersagegenauigkeit der chemometrischen Modelle

Um die Übertragbarkeit der Modelle zwischen verschiedenen Kugelmühlen in der Probenvorbereitung zu überprüfen, wurde ein Subset der Rückstellproben mit zwei bauähnlichen Kugelmühlen und unterschiedlichen Mahlgarnituren aufbereitet und mittels midDRIFT-Spektroskopie analysiert (siehe 2.1.4). Die Mühlen waren eine Retsch MM400 mit Zirkoniumoxid Mahlgarnitur und eine Powteq GT300 mit Edelstahl-Mahlgarnitur. Analog zu der externen Validierung wurden mittels Testdatensatz Vorhersagen aus den Spektren der neu gemahlenen Proben sowie parallel mit den korrespondierenden Spektren des Hauptdatensatzes erzeugt und Regressionsstatistiken berechnet. Hier wurde jedoch ausschließlich mit der Standard-Normal-Variate-Korrektur (spc_sg_snv) gearbeitet. Außerdem wurden Modellkalibrationen durchgeführt, in denen der Trainingsdatensatz mit 30 % der GT300-Spektren gespikt wurde. Ziel dieser zusätzlichen Modellläufe war es, Methoden zu finden, die die Robustheit der Kalibrationsmodelle bei einem Transfer zwischen den beiden Aufbereitungsmethoden erhöhen.

Wenngleich die Spektren der mit den beiden Mühlen aufbereiteten Proben sich sehr stark ähneln, so sind selbst in den aufbereiteten Spektren noch einige Abweichungen voneinander zu erkennen (Abbildung 19). Dies ist aus zwei Gründen durchaus zu erwarten. Zum einen ist aufgrund der unterschiedlichen Größe der Mahlwerkzeuge selbst unter Annahme eines identischen Mahlprogramms (Frequenz, Dauer) von unterschiedlicher Energieübertragung auf die Probe beim Mahlvorgang auszugehen. Zum andern unterscheiden sich die Mahlwerkzeuge in ihrem Material. Entsprechend können kleine Mengen Abrieb der Mahlwerkzeuge in der aufbereiteten Probe ebenfalls die Spektren beeinflussen. Dies ist besonders für die Mahlwerkzeuge der GT300 relevant, da diese aus vergleichsweise weichem Edelstahl bestehen.

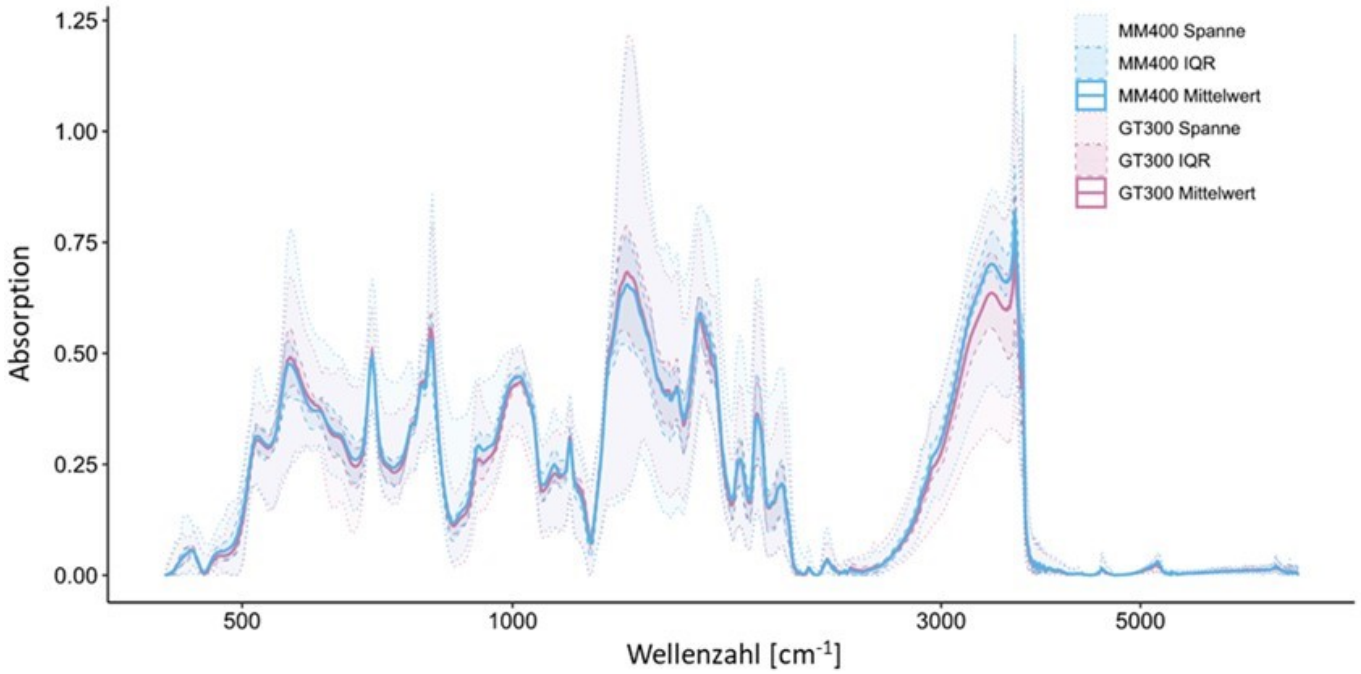


Abbildung 19: Vergleich der Spannen und Mittelwerte der aufbereiteten Spektren von 50 sowohl mit MM400 als auch mit GT300 gemahlenen Proben.

Als Folge der meist geringfügigen Abweichungen ist auch ein Versatz zwischen den beiden spektralen Datensätzen im Hauptkomponentenraum sichtbar (Abbildung 20). Da dieser Versatz in seiner Richtung im höherdimensionalen Datenraum weitgehend kohärent ist, unterstreicht das die Geringfügigkeit des Einflusses für unsere Anwendungen.

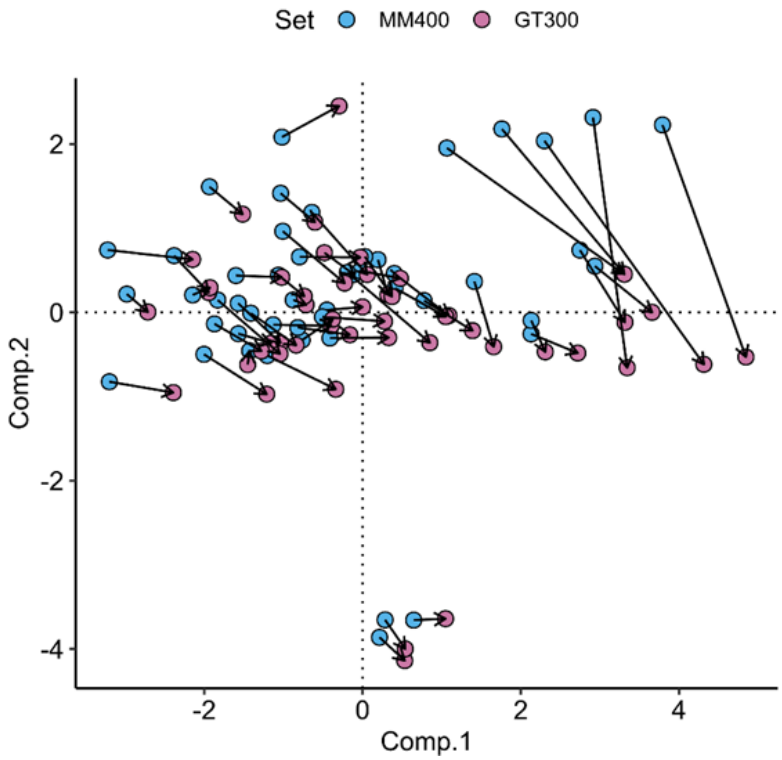


Abbildung 20: Einfluss des Mühlenwechsels auf die ersten beiden Hauptkomponenten (Comp. 1, Comp. 2) der Spektra.

Um die Übertragbarkeit der Modelle aus mit der Retsch MM400 gemahlenen Proben auf mit der Powteq GT300 gemahlenen Proben zu überprüfen, erfolgte die Validierung der Modelle daher neben dem Testdatensatz auch mit den 50 mittels GT300 gemahlenen Proben. Allgemein lässt sich hierbei beobachten, dass die Modelle für die verschiedenen Kohlenstofffraktionen relativ robust gegenüber dem Mühlenwechsel sind. Die Modelle für die Textur reagierten jedoch deutlich sensibler auf den Mühlenwechsel. Hier konnte in vielen Fällen ein leichter slope-offset beobachtet werden, der selbst in den besten Modellen noch zu erahnen ist (Abbildung 21).

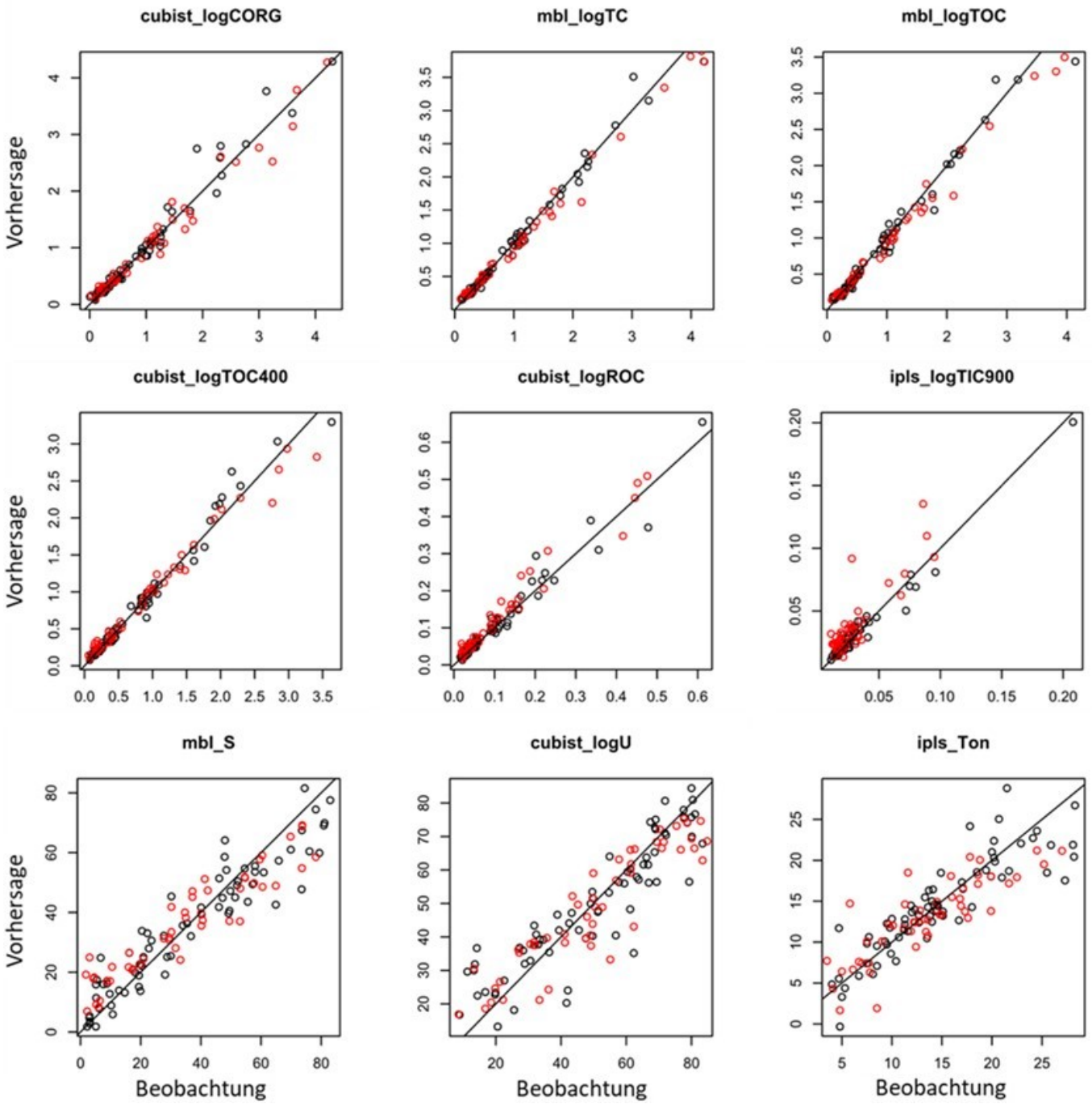
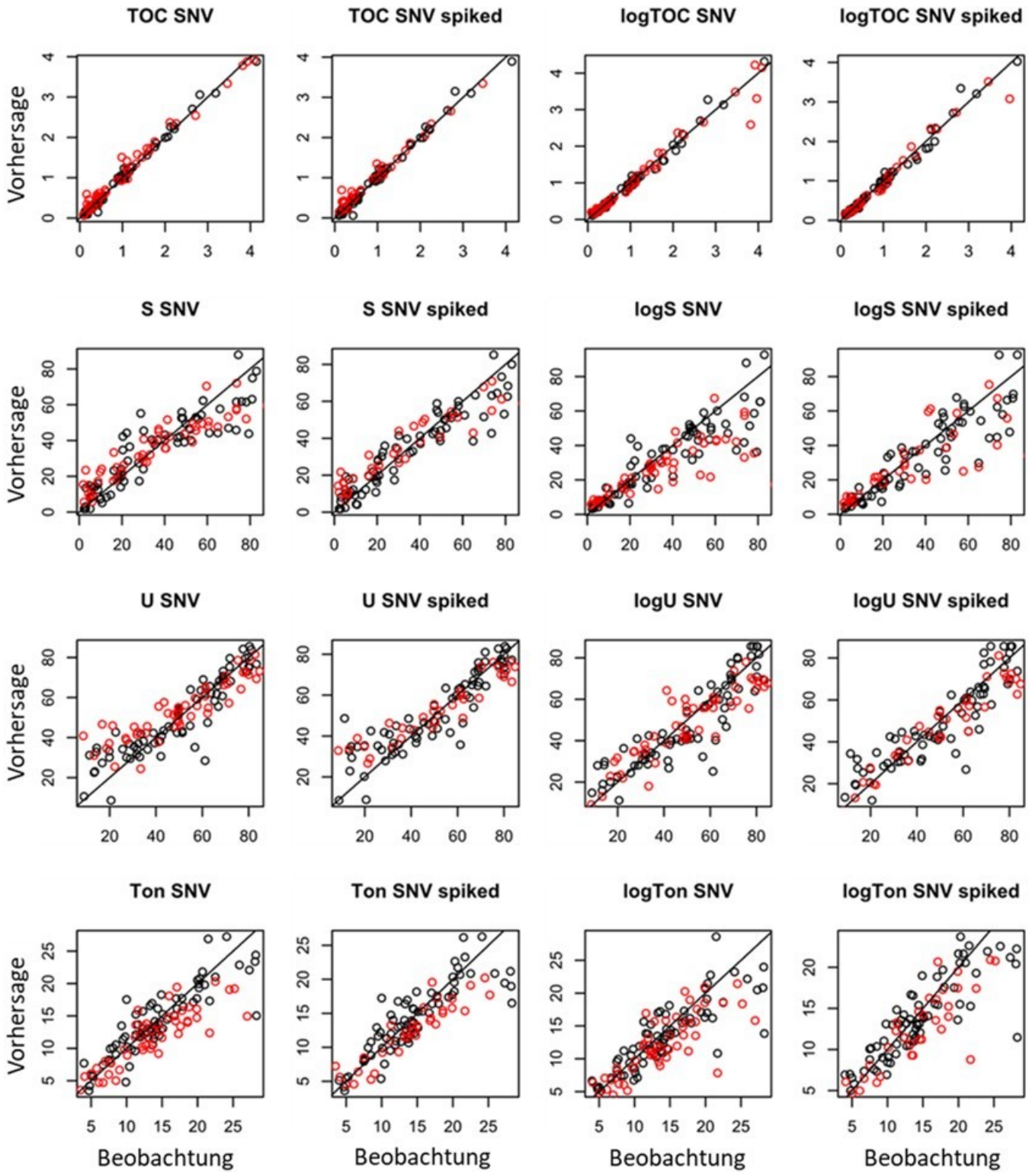


Abbildung 21: Vorhersagen der besten Modelle für den Testdatensatz (n = 71) in schwarz und für den GT300-Datensatz (n = 50) in rot im Vergleich zu den Referenzwerten (Beobachtungen) verschiedener Parameter (CORG, TC, TOC, TOC_{400}, ROC. TIC_{900}, S – Sand, U – Schluff, T – Ton).

Unter den Modellen für die Kohlenstofffraktionen zeigen sich Modelle für ROC und TIC_{900} am stärksten betroffen. Ursache ist hier die niedrige und besonders rechtsschiefe Verteilung der Werte. Aufgrund der niedrigen Gehalte ist der relative Messfehler vergleichsweise hoch. Dies führt letztlich zusätzliche Varianz in das Modell ein und senkt somit die Vorhersagegenauigkeit. Eine Erweiterung der Referenzdatenbank mit Proben, die höhere ROC- und TIC_{900}-Gehalte enthalten, könnte hier die Vorhersagekraft weiter verbessern.

Zur Reduktion des Einflusses des Mahlens auf die Vorhersagekraft des Modells wurde das Spiken des Datensatzes mit 30 % der GT300-Spektren erprobt. Dies geschah sowohl unter Verwendung der Basislinien-Korrektur (wie für alle anderen Modelle) als auch unter Verwendung der Standard-Normal-Variate-Korrektur. Die Ergebnisse zeigen eine Verbesserung der Vorhersagekraft durch das Spiken unter beiden Pre-Processing-Varianten (Abbildung 22). Insbesondere bei Verwendung von Standard-Normal-Variate als Streuungskorrektur konnte die Vorhersagegenauigkeit für mit GT300 aufbereitete Proben durch Spiken erhöht werden. In den meisten Fällen ist jedoch auch eine geringfügige Reduktion der Genauigkeit für den Testdatensatz zu beobachten. Hier ist letztlich eine Abwägung zwischen Optimierung und Generalisierung zu treffen. Ein Spiken des Referenzdatensatzes weitet die Toleranz für die Probenaufbereitung, was die Genauigkeit der Methode insgesamt in unseren Augen erhöht.



Schwarz: Testdatensatz, rot: GT300-Testdatensatz.

Abbildung 22: Mit MBL berechnete Vorhersagen gegenüber Referenzwerten (Beobachtungen) für ausgewählte Parameter unter Nutzung ungespikter und gespikter Trainingsdatensätze.

2.3.3 Beurteilung des Messaufwandes und Betriebskosten

Der zeitliche Aufwand der Analyse von Bodenproben mittels midDRIFT-Spektroskopie ist stark von der gewählten Messprozedur abhängig. Die beschriebenen Kosten und der Zeitaufwand (Anhang, Tabelle A 2) beziehen sich auf die Aufzeichnung der Spektren selbst und mit der von uns eingesetzten Messroutine (7500–400 cm^{-1} mit Auflösung von 1 cm^{-1}, 32 interne Scans, 4 Replikatmessungen, vgl. Kapitel 2.1.4). Die durchschnittliche Messdauer für eine Probe beträgt unter diesen Bedingungen ca. 10 Minuten. Bei dem von uns verwendeten Bruker Alpha II handelt es sich um ein manuell zu bedienendes Spektrometer. Der Personalaufwand entspricht daher der Messdauer. Um den Personalaufwand für die Messung drastisch zu reduzieren, könnte ein midDRIFTS-Spektrometer mit Autosampler verwendet werden. Beispiele hierfür sind Modelle der Bruker Vertex- oder Invenio-Serie mit entsprechendem Zubehöhr (HTS-XT-Autosampler). Dabei würde sich die aktive Arbeitszeit analog zum soliTOC Cube auf die Bestückung des Autosamplers reduzieren, während die eigentliche Messung passiv geschieht.

Die midDRIFT-Spektroskopie ist im Allgemeinen sehr wartungsarm. Für die Analyse mit dem Gerät Bruker Alpha II werden keine Chemikalien verbraucht. In längeren Wartungsintervallen ist aufgrund von Verschleiß der Austausch einiger Komponenten von Nöten:

- Das Infrarot-Kompartiment des Spektrometers sollte eine möglichst niedrige Luftfeuchte aufweisen. Das Trockenmittel muss hierzu je nach Umgebungsluftfeuchte regelmäßig ersetzt werden. Das Trockenmittel ist regenerierbar und kann daher über mehrere Zyklen hinweg verwendet werden.
- Die verbaute IR-Quelle besitzt eine begrenzte Lebensdauer. Ausgehend von unserer bisherigen Nutzung ist nach ca. 8000 Proben mit einem Wechsel zu rechnen. Die tatsächliche Anzahl an Proben kann hiervon jedoch abweichen, je nachdem wie häufig das Spektrometer genutzt wird. Laut Hersteller ist die IR-Quelle für eine Lebensdauer von 50.000 Stunden (5 Jahre) ausgelegt.
- KBr-Fenster, Goldspiegel und Referenz-Goldspiegel: Die den Strahlengang beeinflussenden Oberflächen verschleißen über die Zeit. Die Folge ist in Verbindung mit einer abschwächenden IR-Quelle eine Verschlechterung des Signal-Rauschen-Verhältnisses. Daher kann es gegebenenfalls nötig sein, einzelne optische Komponenten zu ersetzen. Ein Austausch einzelner, im DRIFT-QuickSnap Modul verbauter Goldspiegel durch Nutzer ist durch Bruker nicht vorgesehen. Gegebenenfalls ist eine Überholung des Moduls durch Bruker möglich. Wir gehen bei der Kostenkalkulation (Anhang, Tabelle A 2) von einem neuen Ersatzmodul aus.

Neben dem Zeitaufwand der Analyse selbst ist für die Auswertung der Spektren bis hin zur quantitativen Vorhersage von Bodeneigenschaften zusätzlicher Personalaufwand nötig. Insbesondere der initiale Aufbau einer spektralen Bibliothek und die Kalibrierung sowie Evaluierung von chemometrischen

Modellen sind mit einem gewissen Zeitaufwand verbunden. Sofern die digitale Infrastruktur für die Aufbereitung und Auswertung der Spektren gelegt ist, kann die quantitative Vorhersage von Bodeneigenschaften weitestgehend automatisiert stattfinden. Die Pflege der spektralen Bibliothek, die Verbesserung bestehender Vorhersagemodelle und insbesondere die Qualitätssicherung der Vorhersagen wird weiterhin einen gewissen personellen Aufwand in Anspruch nehmen. Es ist jedoch schwer abschätzbar, welchen zeitlichen Umfang dies in der Praxis in Anspruch nehmen wird, da der Aufwand stark von Faktoren wie der Art der Nutzung und den Ansprüchen an die Vorhersagegenauigkeit abhängen.

2.3.4 Zusammenfassende Einschätzung der midDRIFT-Spektroskopie

Wir schätzen die midDRIFT-Spektroskopie als vielversprechendes analytisches Tool zur simultanen Bestimmung der Kohlenstofffraktionen und weiterer Bodeneigenschaften ein. Die Methode ist im Vergleich mit der Etablierung anderer analytischer Verfahren sehr einfach in bestehende Datenbestände zu integrieren, da quantitative chemometrische Modelle auf bestehende Variablen (Bodeneigenschaften, gemessen nach klassisch-analytischen Verfahren) kalibriert werden können. Mit den nun vorliegenden Modellen können weitere Messungen auf Acker- und Grünlandstandorten in Sachsen direkt ausgewertet werden. Aufgrund der hohen Verfügbarkeit von Proben mit Referenzwerten für eine Vielzahl von Bodeneigenschaften können auf Basis unserer Workflows weitere chemometrische Modelle und Erweiterungen der spektralen Bibliothek mit geringem Aufwand erstellt werden. Ein beträchtlicher Teil einer solchen regionalen Bibliothek wird als Anlage zu dieser Studie geliefert (vgl. Tabelle 6). Neben den erstellten regionalen Modellen können auch globale Modelle bzw. zukünftige Modelle zur Analyse der Spektren verwendet werden.

Die von uns erstellten chemometrischen Modelle zeigten sich sehr gut dazu in der Lage, den gesamten und den organischen Kohlenstoff sowie seine Fraktionen abzubilden. Limitiert werden die regionalen Modelle derzeit noch durch einen rechtsschiefen und eingegrenzten Wertebereich auf den Agrarstandorten. In der Folge weisen die Modellvorhersagen im oberen Wertebereich eine zunehmende Ungenauigkeit auf. Bei Proben, deren Werte oberhalb des 95 %-Quantils des Wertebereichs der Trainingsdaten liegen, haben wir für die Vorhersage des Gesamt- und des organischen Kohlenstoffs eine deutliche Zunahme des RMSEP beobachtet (siehe Kapitel 3.2.5). Die chemometrischen Modelle sollten daher nicht außerhalb des Wertebereichs der Trainingsdaten eingesetzt werden. Wir empfehlen, die sichere Vorhersage auf Werte zu limitieren, die unterhalb des 95 %-Quantils der Trainingsdaten liegen. Um die Sicherheit der Vorhersagen weiter zu erhöhen, ist eine kontinuierliche Validierung der Modelle durch eine parallele traditionelle Analyse von Proben in deutlich reduziertem Umfang ratsam.

Insgesamt ist die midDRIFT-Spektroskopie eine sehr vielversprechende ergänzende Methode, die die räumliche und zeitliche Abdeckung eines Bodenmonitorings durch eine schnelle und günstige Analytik

merklich verbessern kann. Um die Unsicherheit der Vorhersagemodelle zu reduzieren, sollte die Methode insbesondere bei der Untersuchung neuer Standorte im Tandem mit validierenden traditionellen Methoden eingesetzt werden. So kann die zugrundeliegende spektrale Bibliothek weiter aufgebaut werden, was wiederum den anwendbaren Wertebereich und die allgemeine Modellgenauigkeit künftig weiter verbessern wird. Diese Methode eröffnet zudem die Option einer "digitalen Rückstellprobe" in Form des gemessenen Spektrums, welche im Zuge fortschreitender Entwicklungen von Modellen direkt zur nachträglichen Bewertung verwendet werden können.

3 Angepasste Probenahmestrategie und Erfassung der lokalen Heterogenität

Im Rahmen des Projekts wurden verschiedene Probenahmemethoden auf ausgewählten BDF-Standorten erprobt. Der Fokus sollte auf der Erfassung der vertikalen Verteilung und der kleinräumigen Heterogenität des C-Gehalts und der Lagerungsdichte unter der Nutzung von quasi-unstörenden und volumengerechten Techniken der Probenahme liegen. Gleichzeitig wird die Untersuchungen zur weiteren Validierung der thermisch gestuften Analyse und der chemometrischen Modelle zur Bestimmung von Bodeneigenschaften aus midDRIFTS-Spektren anhand der gewonnenen Frischproben genutzt.

3.1 Methoden

3.1.1 Frischprobenahme

Bei der Auswahl der Flächen wurde darauf geachtet, dass die Flächen sowohl verschiedene Naturräume Sachsens (vor allem den Nord-Süd-Gradient) abdecken, als auch mit hinreichend vielen Proben in der Auswahl der BDF-Rückstellproben vertreten sind. Unsere Auswahl fiel daher auf die BDF-Flächen 02 Belgern, 23 Ehrenfriedersdorf, 30 Niederwartha und 35 Großschirma.

Das Ziel der Probenahmekampagne war es, die kleinräumige horizontale und vertikale Heterogenität des Kohlenstoffgehalts und der Trockenrohdichte zu untersuchen, um die Notwendigkeit von höher aufgelösten Beprobungen in der Tiefe oder Fläche für ein künftiges Monitoring abzuschätzen. Hierzu wurden Proben nahe der BDF-Kernflächen in verschiedenen orthogonal zueinanderstehenden Achsen eines lokal definierten Koordinatensystems gewonnen (Abbildung 23).

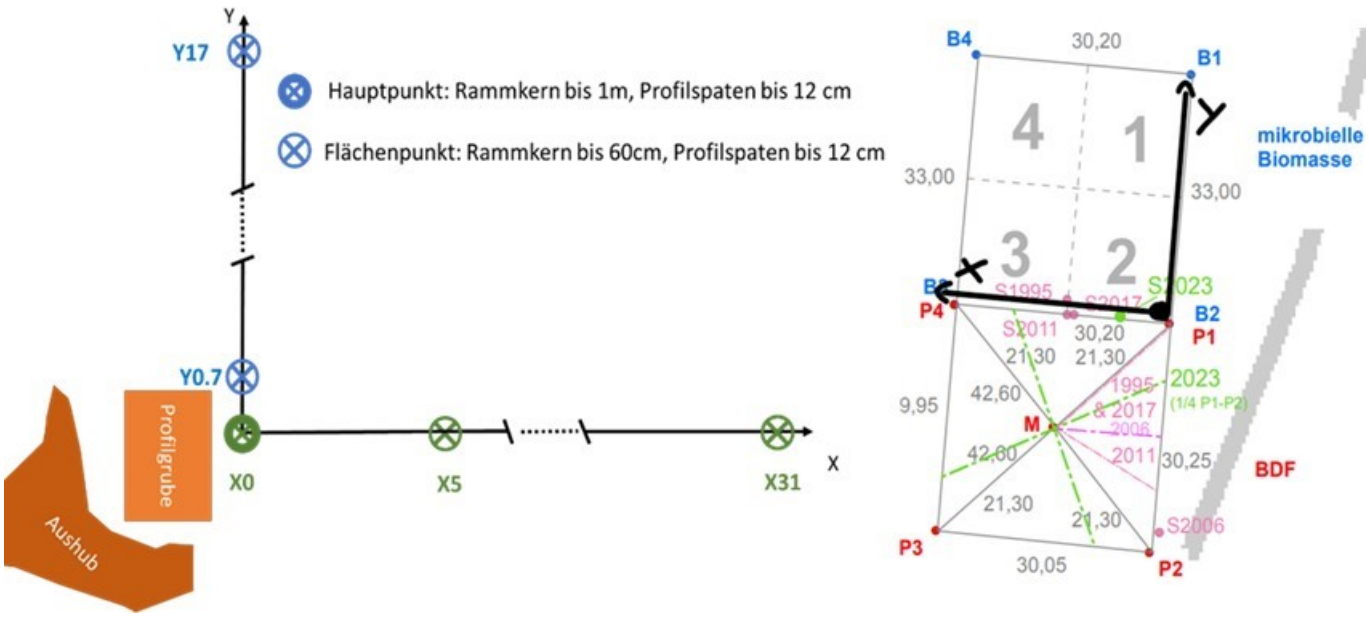


Abbildung 23: Schematische Darstellung der flächenhaften Probenahmepunkte im L-Shape (links) und Positionierung in den BDF-Flächen (rechts).

Zur Evaluierung der lokalen Heterogenität wurden drei Probenahmetechniken (Profilspaten, Rammkernsondierung, Quicksampler) zur Gewinnung von quasi-ungestörten Proben getestet. Dabei wurde insbesondere untersucht, wie gut sich diese zur Ermittlung der Trockenrohdichte eignen. Hierzu wurden auch Proben mit den bestehenden Probenahmemethoden des Auftraggebers gewonnen, um einen Vergleich zu ermöglichen. Dabei wurde für alle Methoden die Bestimmbarkeit der Lagerungsdichte über das Beprobungsvolumen untersucht.

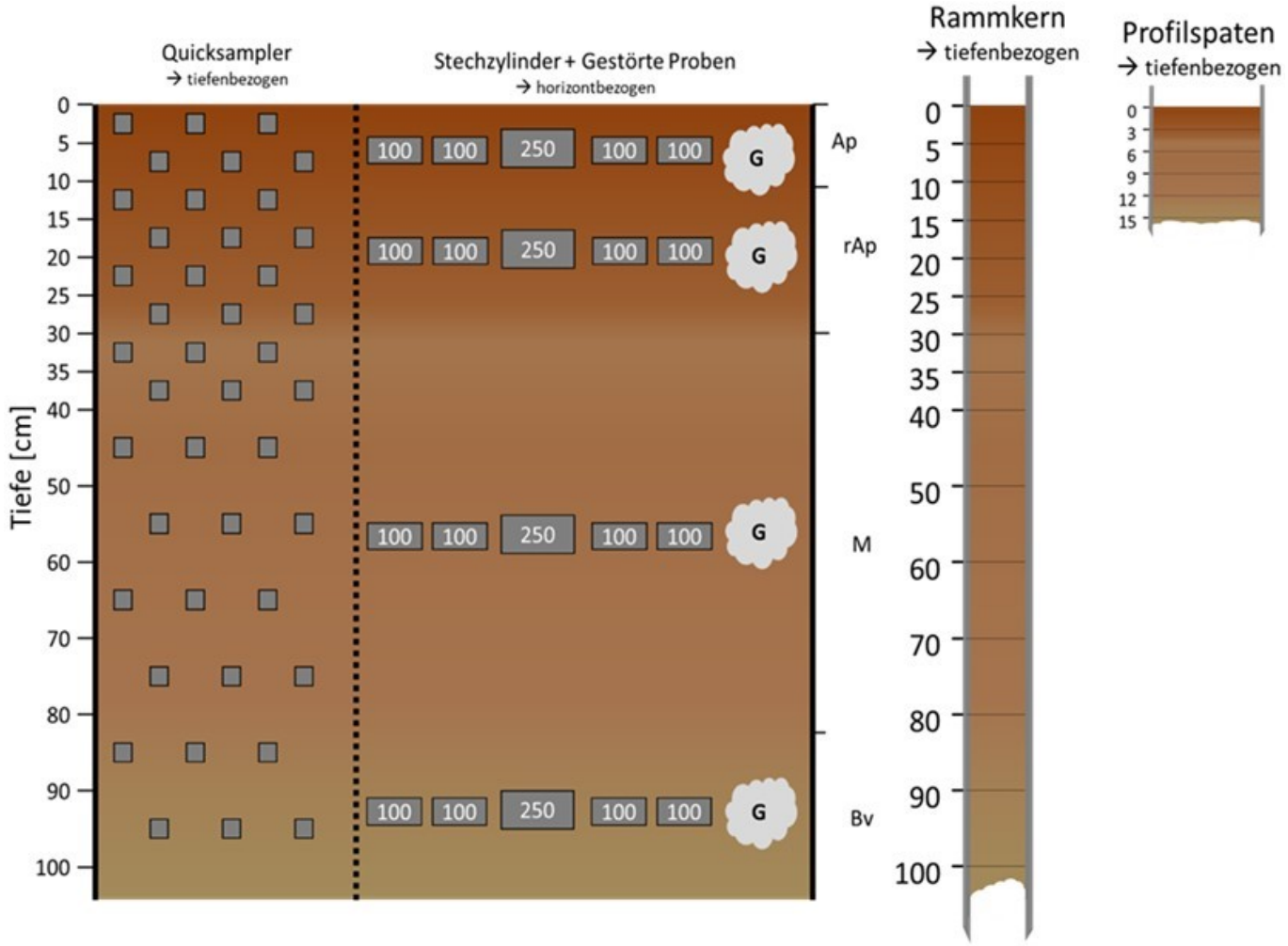
Bei den getesteten Probenahmemethoden handelte es sich um:

- **Profilspaten**: Ermöglicht ein sehr schnelles, einfaches Gewinnen von Proben des Oberbodens ohne Hilfe von schwerem Gerät / Maschinen bis ca. 15 cm.
- **Rammkernsondierung**: Schnelles Gewinnen von Proben bis zu 1 m Tiefe (theoretisch auch tiefere Beprobung durchführbar) unter Zuhilfenahme von einem elektrisch betriebenen Schlaghammer als Treibgerät und einem elektrisch betriebenen hydraulischen Ziehgerät.
- **Quicksampler**: Gewinnung von quasi-ungestörten Proben aus der Profilgrube mit erheblicher Zeitersparnis verglichen zur Probennahme mit Stechzylindern.

Des Weiteren wurden die gewonnenen Proben genutzt, um die praktische Anwendbarkeit der spektralen Bibliothek auf frische Proben zu prüfen und zu evaluieren. Direkte Referenzdaten sind hier jedoch nur in Form von Analysedaten des soliTOC verfügbar.

Die Beprobung der einzelnen Standorte erfolge nahe der BDF-Kernflächen, im Bereich der ehemals für mikrobielle Untersuchungen ausgewiesenen Fläche (Abbildung 23 rechts). Eine Profilgrube bis in eine Tiefe von bis zu 1 m wurde nahe einem Eckpunkt der BDF-Kernfläche angelegt. Um den Vergleich mit den bestehenden Methoden des Auftraggebers zu ermöglichen, wurden entsprechend dessen Anleitung sowohl horizontbezogene Stechzylinderproben (1 x 250 cm^3 und 4 x 100 cm^3) als auch gestörte Proben (eine Mischprobe pro Horizont) aus der Profilgrube gewonnen.

Parallel wurden aus der Profilgrube quasi-ungestörte Quicksamplerproben mit einer hohen vertikalen Auflösung von 5 cm in den oberen 40 cm und darunter in einer Auflösung von 10 cm bis in eine Tiefe von maximal 1 m gewonnen. Die Beprobung an der Profilwand ist schematisch in Abbildung 24 skizziert. Zur Probengewinnung wird der Probennehmer verdichtungsfrei aber vollständig in den Boden eingetrieben. Nach der Entnahme wird die entstandene Bruchkante der Probe auf eine exakt definierte Tiefe gekürzt. Anschließend lässt sich die Probe mit Hilfe eines Kolbens aus dem Probennehmer in ein Probenahmegefäß herausdrücken. Die Bestimmung der Lagerungsdichte erfolgt über das definierte Volumen der Probe und das zu ermittelnde Trockengewicht.



An der Profilwand ist links das tiefenbezogene Entnahmemuster für Quicksampler-Proben (graue Quadrate) und das horizontbezogene Entnahmemuster für die gestörten (G) und ungestörten 100 cm^3- sowie 250 cm^3-Stechzylinderproben dargestellt. Rechts: Unterteilung der Rammkerne und Profilspaten zur Gewinnung der quasi-ungestörten Proben in der flächenhaften Beprobung.

Abbildung 24: Schematische Darstellung der Probenentnahme

Für die flächenhafte Beprobung wurde von den Profilgruben ausgehend ein L-Anordnung angelegt, die sich parallel (X-Achse) und senkrecht (Y-Achse) zur Abgrenzung der BDF-Kernfläche / Fläche für mikrobielle Untersuchungen erstreckt (Abbildung 23). Entlang der Achsen wurden die Probenahmepunkte in verschiedenen Abständen gesetzt, an denen jeweils mittels Rammkernsondierungen und Profilspatenbeprobungen Proben entnommen und in hoher vertikaler Auflösung beprobt wurden. Probenahmepunkte wurden entlang der X-Achse in einem Abstand von 0 m, 5 m und 31 m sowie entlang der Y-Achse in einem Abstand von 0,7 m und 17 m vom Ursprung gesetzt. So konnten möglichst verschiedene Abstände zwischen den Probenahmepunkten erzeugt werden, was für die geostatistische Auswertung vorteilhaft ist.

Die Rammkerne wurden mit Ausnahme des Probenahmepunktes X0 (siehe Abbildung 23) bis in eine Tiefe von maximal 60 cm genommen. An X0 wurde sofern möglich bis in eine Tiefe von 1 m beprobt. Die

tiefendifferenzierte Beprobung der Rammkerne erfolgte analog zu den Quicksamplerproben in 5 cm-Schritten bis in eine Tiefe von 40 cm und darunter in 10 cm-Schritten. Da ebenfalls eine Bestimmung der Lagerungsdichte angestrebt wurde, wurden die einzelnen Tiefenstufen vollständig (nahezu ungestört) beprobt. Aus dem Zylindervolumen des Kernabschnitts lässt sich anschließend die Trockenrohdichte ermitteln.

Zusätzlich zu den Rammkernen wurde an jedem Probenahmepunkt der L-Auslage eine Profilspatenprobe entnommen, die in 3 cm-Schritten bis in eine Tiefe von maximal 15 cm beprobt wurde. Der Profilspaten lässt sich hierzu in zwei Hälften öffnen und die Proben der einzelnen Tiefenstufen vollständig entnehmen, um eine Bestimmung der Lagerungsdichte zu ermöglichen. Alle Proben (mit Ausnahme der Stechzylinder) wurden in PE-Dosen gelagert.

3.1.2 Aufbereitung und Analyse der Frischproben

Im Labor wurden die feldfeuchten Gewichte der Proben erfasst und die Proben anschließend bei Raumtemperatur < 25 °C luftgetrocknet. Während des Trocknungsprozesses wurden Proben im Abstand von einigen Tagen bis zur Gewichtskonstanz wiederholt gewogen.

Die luftgetrockneten Proben wurden vorsichtig mit einem Mörser aufgebrochen und der Skelettanteil mit einem Sieb mit 2 mm Maschenweite abgetrennt. Über eine Sichtprüfung wurde der zu erwartende Kohlenstoffgehalt abgeschätzt und Proben entsprechend in einer von zwei Mörser- und Siebgarnituren aufbereitet, um die Verschleppung von Kohlenstoff insbesondere in Proben mit sehr geringen Kohlenstoffgehalten zu vermeiden. Nach dem Wiegen des Skelettanteils wurde dieser verworfen. Der Feinbodenanteil wurde zurück in die Probendose gegeben und erneut gewogen, um das Lutro-Gewicht (Luft trocken) des Feinbodens zu bestimmen. Außerdem konnte so zusammen mit Skelettmasse der Probenverlust durch das Mörsern und Sieben bestimmt werden.

Für die Bestimmung der Trockenrohdichte wurden Aliquote (ca. 15–60 g, je nach verfügbarem Probenvolumen) entnommen und in Glasschalen eingewogen. Anschließend wurden die Teilproben im Trockenschrank bei 105 °C Atro (absolut trocken) getrocknet und erneut gewogen. Der Trocknungsverlust wurde auf die gesamte Feinbodenprobe bezogen. In Kombination mit dem ursprünglichen Probenvolumen und dem Skelettanteil in der Probe wurde die Trockenrohdichte berechnet. Von den gestörten Proben wurde ein weiteres Aliquot (80–90 g) für Körnungsanalysen mittels Meter Pario+ entnommen.

Für die Kohlenstoffanalytik wurden Aliqote von 10–15 g des Feinbodens entnommen. Die weitere Aufbereitung und Analytik wurde analog zu den Rückstellproben durchgeführt (siehe Kapitel 2.1.2 Probenaufbereitung, 2.1.3 Thermisch gestufte Analyse sowie 2.1.4 Spektroskopie und Modellentwicklung).

Die Berechnung der Kohlenstoffvorräte erfolgte nach der von POEPLAU et al. (2017) empfohlenen Methode M4. Dabei wird der für den Feinboden ermittelte Kohlenstoffgehalt auf seine Trockenrohdichte bezogen (10).

$$TOC_{V,i} = \frac{m_{FS}}{V_{ges}} * TOC\ h_i \quad (10)$$

$TOC_{V,i}$ *TOC-Vorrat für ein Tiefensegment i [g cm²]*
m_{FS} *Masse Feinboden der quasi-ungestörten Probe [g]*
V_{ges} *Entnahmevolumen der quasi-ungestörten Probe [cm³]*
TOC *Kohlenstoffgehalt der quasi-ungestörten Probe [M-%]*
h_i *Höhe der beprobten Bodenschicht [cm]*

Abgeändert nach Poeplau et al. (2017), Gleichungen 7 und 8.

Für die 250 cm³-Stechzylinder wurden die Retentionskurven und Kurven der hydraulischen Leitfähigkeit mittels Hyprop bestimmt. Die Trockenrohdichten wurden sowohl für 100 cm³- als auch 250 cm³-Stechzylinder nach Trocknung im Trockenschrank bei 105 °C gravimetrisch ermittelt.

Die Ergebnisse der Frischprobenahme werden für die drei getesteten Probenahmetechniken (Rammkern, Quicksampler und Profilspaten) mit den Ergebnissen der gleichzeitig nach der Referenzmethode entnommenen Proben aus der Profilwand (Stechzylinderproben und gestörte Beutelproben) verglichen. Es werden außerdem die in der BDF-Standortcharakterisierung (FORBERG und BARTH, 2020) beschriebenen vertikalen Profile der Trockenrohdichten und C-Gehalte als zusätzliche Referenz herangezogen. Auch wenn die dort beschriebenen Profile aus der Erstaufnahme der Flächen stammen, können sie dennoch unter Anbetracht der meist geringen zeitlichen Schwankungen (vgl. Kapitel 4) für einen qualitativen bis semiquantitativen Vergleich herangezogen werden.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Bestimmung der Trockenrohdichte

Die Ergebnisse der Frischprobennahmen zeigen bei der Bestimmung der Trockenrohdichte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Quicksampler- und Rammkernproben. Die in Abbildung 25 dargestellten Trockenrohdichten sind dabei noch aus Lutro-Werten berechnet. Es zeigt sich insbesondere für die BDF02, 23 und 35 grundsätzlich eine gute Übereinstimmung mit den Referenz-Trockenrohdichten der Erstaufnahme (FORBERG und BARTH, 2020), wobei durch die höhere vertikale Auflösung bei der Rammkern- und Quicksampler-Beprobung Gradienten entlang des vertikalen Profils deutlich feiner aufgelöst werden konnten. Im Vergleich zu den Referenzwerten sind bei den BDF02 und 30 deutlich geringere Trockenrohdichten mittels Quicksampler- und Rammkernbeprobung bestimmt worden. Im

Vergleich mit den Trockenrohdichten, die für die Stechzylinderproben der Frischprobenahme bestimmt wurden, fällt die Unterschätzung der Trockenrohdichte durch Quicksampler- und Rammkernproben jedoch geringer aus. Die Profilspatenmethode überschätzt die Trockenrohdichte sowohl im Vergleich zu den Stechzylinderproben als auch im Vergleich mit den Referenzwerten der Erstaufnahme deutlich. Hinzu kommt eine sehr starke Zunahme der Trockenrohdichte mit der Tiefe, die auf einen Stauchungseffekt bei der Profilspatenmethode hindeutet.

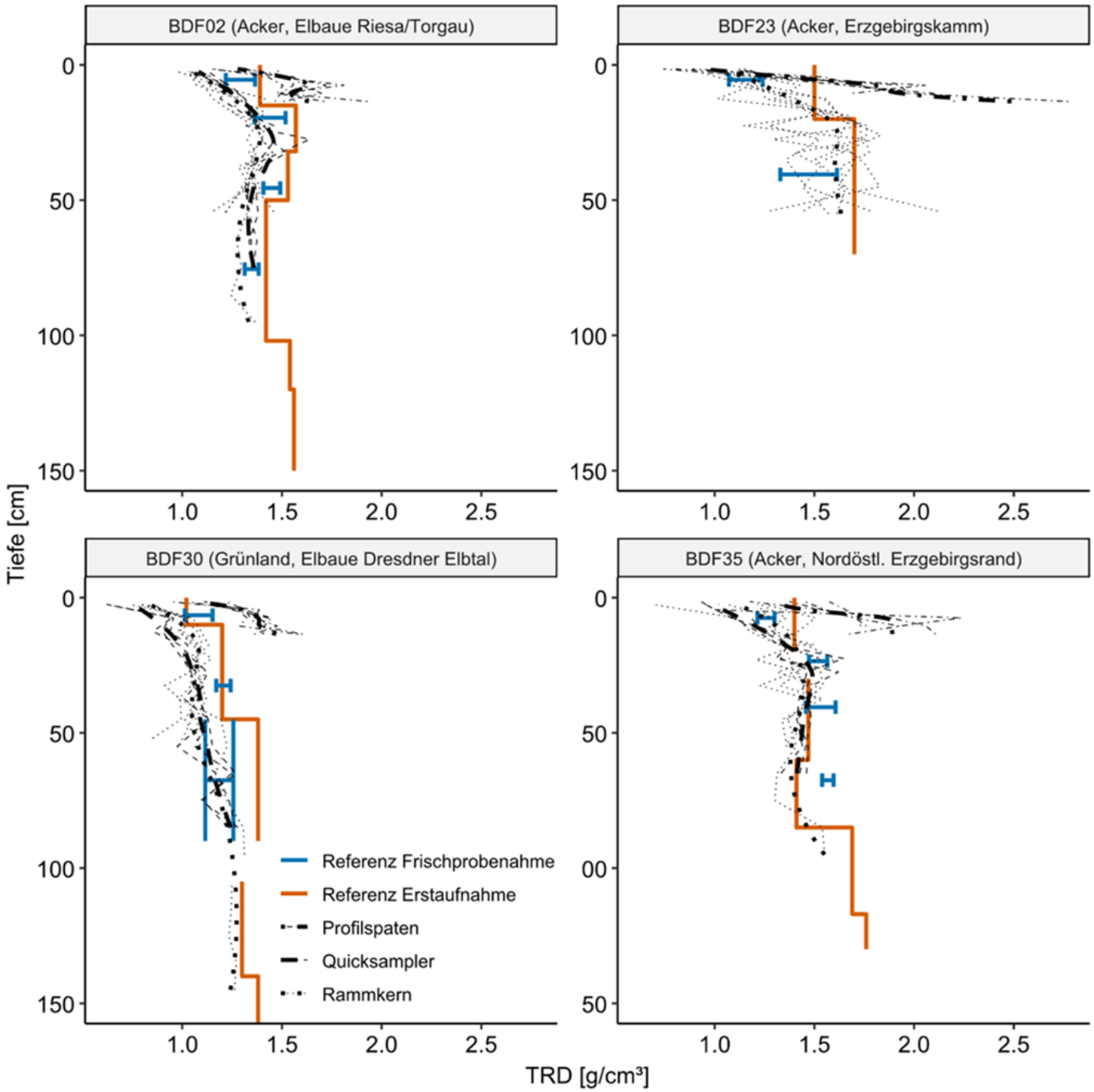


Abbildung 25: Tiefenprofile der Trockenrohdichte TRD verschiedener Probenahmemethoden (schwarz) im Vergleich zu Referenzwerten (Stechzylinder) der Frischprobenahme (blau) und der Erstaufnahme der BDF-Flächen (orange, FORBERG und BARTH, 2020).

Vergleicht man die Trockenrohdichten der drei getesteten Probenahmemethoden mit denen der Stechzylindermethode, zeigt sich eine geringere Varianz der Trockenrohdichte der Stechzylinderproben (Abbildung 26), insbesondere im Vergleich zu Rammkern- und Profilspatenproben, aber auch im Vergleich mit den Quicksamplerproben. Mehrere Einflussfaktoren tragen hierzu bei. Für die getesteten Methoden wurde eine tiefenbezogene Beprobung mit einer vertikalen Auflösung zwischen 3 cm (Profilspaten) bis 10 cm (Unterboden) verwendet. In der Folge sind pro Horizont mehr Einzelproben, welche den vertikalen Trockenrohdichtegradienten deutlich höher aufgelöst erfassen als die Stechzylinderproben. Hinzu kommt, dass die Probenahmepunkte für Rammkern- und Profilspatenproben räumlich weiter auseinanderliegen als die Stechzylinder, aber auch Quicksamplerproben, welche räumlich auf eine Fläche von < 1 m² entlang des Schurfs beschränkt sind. Ungenauigkeiten bei der Probenahme und Aufbereitung (z.B. ungenau abgemessene Tiefenstufen oder Probenverlust im Aufbereitungsprozess) können bei der Trockenrohdichtebestimmung mit den volumengerechten, aber gestörten Proben zusätzlich zur erhöhten Varianz beigetragen haben.

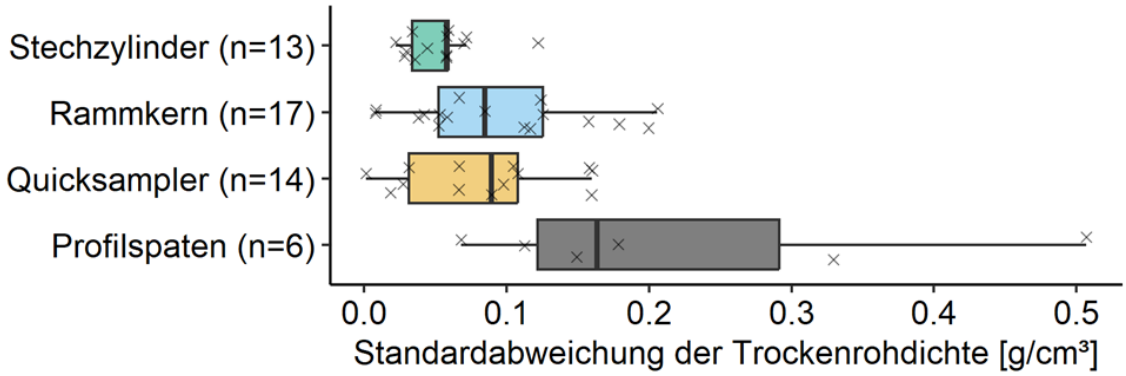


Abbildung 26: Standardabweichung der Trockenrohdichten für die beprobten Horizonte getrennt nach verwendeten Probenahmemethoden.

Die mittlere Trockenrohdichte der einzelnen beprobten Horizonte zeigt analog zu den in Abbildung 25 dargestellten Profilen für Quicksampler und Rammkern eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Stechzylinderproben (Abbildung 27). Es trat lediglich eine leichte Unterschätzung (mittlerer Offset -0,10 g/cm³ bzw. -0,08 g/cm³) auf, während die mittlere Trockenrohdichte der Profilspaten die der Stechzylinder erheblich überschätzte (mittlerer Offset +0,29 g/cm³). Der Offset bleibt auch über die Spanne der berechneten Trockenrohdichten weitestgehend konstant. Dabei zeigen Trockenrohdichten der Quicksampler (Spearman-rho von 0,89) und Rammkerne (Spearman-rho von 0,79) auch eine hohe Korrelation mit den Trockenrohdichten der Stechzylinder, während die Trockenrohdichten der Profilspaten eine deutlich geringere Korrelation aufweisen (Spearman-rho von 0,50).

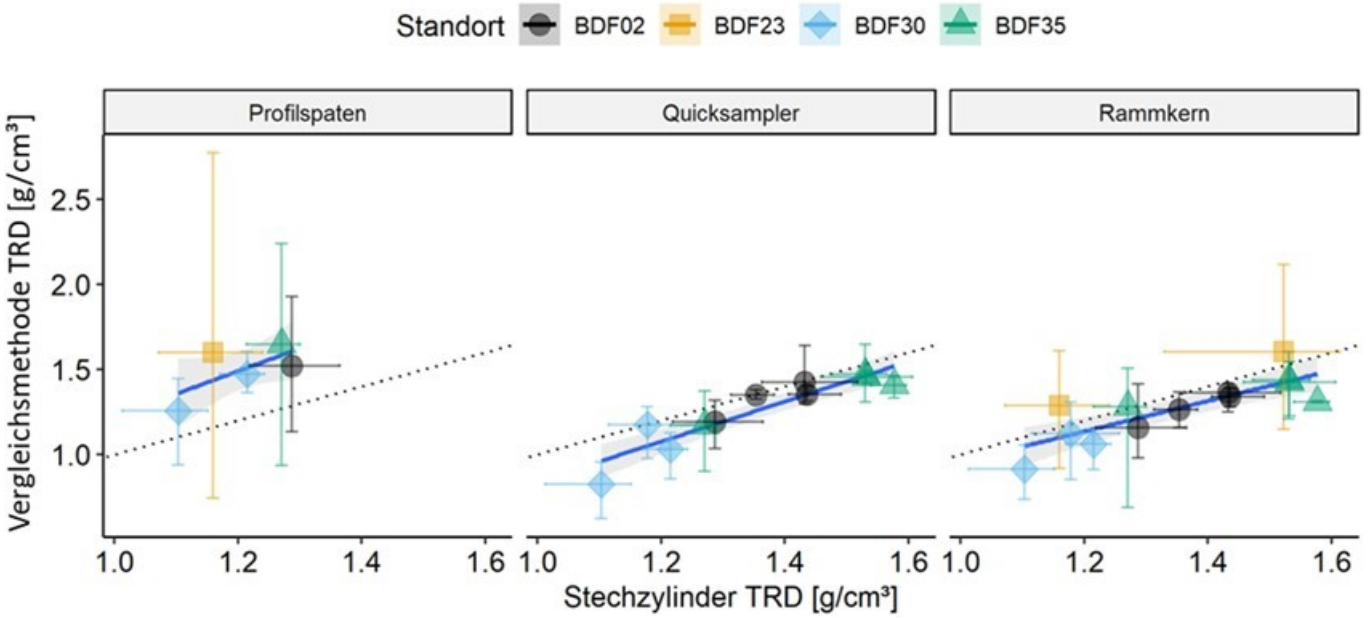


Abbildung 27: Vergleich der mittels Rammkern, Quicksampler und Profilspaten bestimmten Trockenrohdichten mit den Trockenrohdichten der parallel gewonnenen Stechzylinderproben.

Die hohe Korrelation (Spearman-rho von 0,95) der Trockenrohdichten der mittels Quicksampler und Rammkernen gewonnenen Proben unterstützt unsere Hypothese, dass quasi-ungestörte Proben zur Bestimmung der Trockenrohdichte geeignet sind. Aufgrund der vergleichsweise schnellen Beprobung mit der Rammkernsondierung ist auch das Gewinnen mehrerer Einzelkerne problemlos möglich. Ferner war die Rammkernsondierung auf allen Standorten möglich, während die Quicksamplermethode aufgrund des hohen Skelettanteils auf der BDF23 nicht durchführbar war. Unsere Ergebnisse der Bestimmung der Trockenrohdichte aus Rammkernen folgen dabei den Beobachtungen von WALTER et al. (2016). Im Allgemeinen scheint der systematische Fehler der Trockenrohdichtebestimmung für Quicksampler und Rammkern relativ gering auszufallen, während der zufällige Fehler, bzw. die Varianz zwischen Einzelkernen eines Standortes, die systematische Abweichung übersteigt (Standardabweichung von unter 0,1 g/cm³ gegenüber 0,05 g/cm³ bei den Stechzylindern). Einzelne Proben können dabei durch natürliche Einflüsse wie einen lokal hohen Skelettanteil oder Hohlräume sowie die Einflüsse der Probenahme wie Probenverlust, Stauchung, Streckung erhebliche Abweichungen aufzeigen. Im Gegensatz zu WALTER et al. (2016) konnten wir an den vier beprobten BDF keine Stauchung der Rammkerne beobachten. In wenigen Fällen wurde dagegen eine geringfügige Streckung festgestellt, wobei in den meisten Fällen nahezu keine Veränderung (< 1 cm pro Meter) beobachtet werden konnte.

Im Vergleich zu Quicksampler- und Rammkern-Proben zeigen die mittels Profilspaten gewonnenen Proben alle eine sehr starke Zunahme der Trockenrohdichte mit der Tiefe. Hier ist von einer erheblichen Stauchung auszugehen. Auch liegt der zufällige Fehler mit einer Standardabweichung > 0,2 g/cm³ deutlich höher als bei den anderen getesteten Verfahren, weswegen wir diese Methode in der genutzten

Form nicht für die Bestimmung der Trockenrohdichte empfehlen können. Es sind jedoch auch vergleichbare Sampler mit einem zylindrischen Kopf verfügbar (vgl. ICOS ECOSYSTEM THEMATIC CENTRE, 2023), die den Einfluss der Randreibung im Vergleich zu dem hier getesteten Spaten mit langgezogener, rechteckiger Querschnittsfläche deutlich reduzieren können.

3.2.2 Weitere bodenphysikalische Analysen

Die Korngrößenverteilung des Feinbodens wurde anhand der gestörten Proben bestimmt. Die Texturen von BDF02 und BDF23 bewegen sich im Bereich der schluffig-lehmigen Sande (Slu, Sl3 bis Sl4), während die Texturen der einzelnen Horizonte der BDF30 zwischen sandigem Schluff Us und schluffigem Lehm Lu liegen. BDF35 besitzt eine tonig-schluffige Textur und bewegt sich zwischen Ut3 und Ut4 (Abbildung 28). Im Vergleich mit den Referenzwerten der BDF-Flächen sind teilweise Unterschiede von bis zu über 10 % Massenanteil der Haupttexturklassen festzustellen (Tabelle 7). Meist handelt es sich um Verschiebungen zwischen Sand und Schluff. Dies könnte auf Unterschiede in der Dispersion hindeuten.

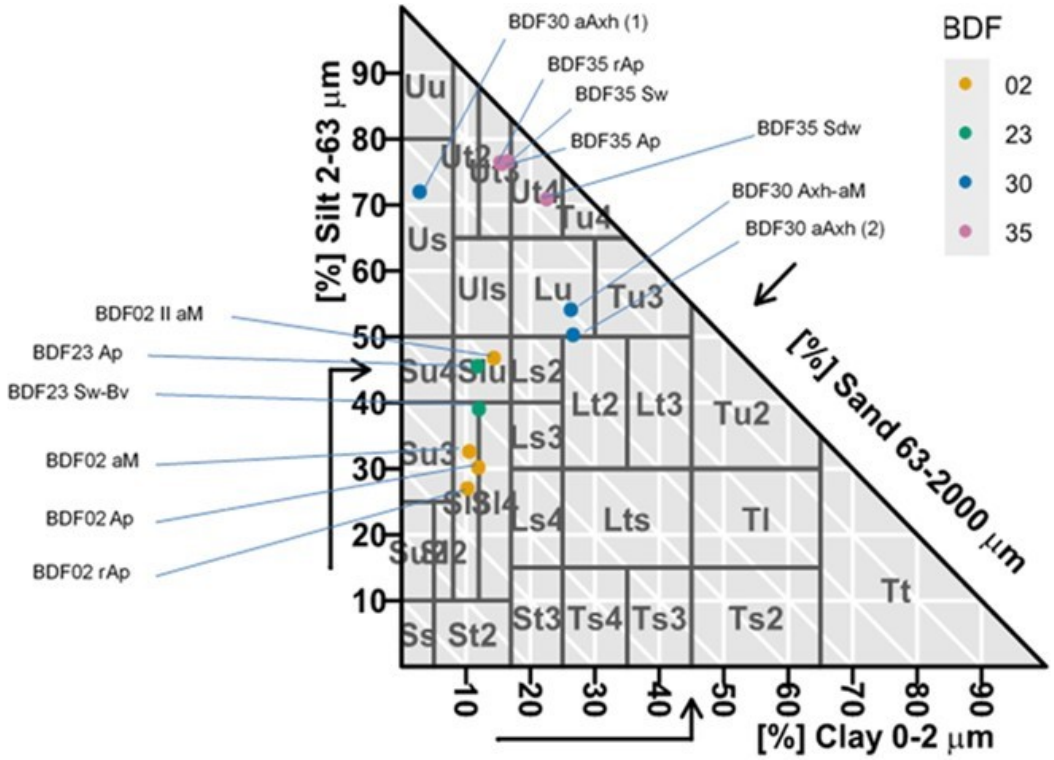
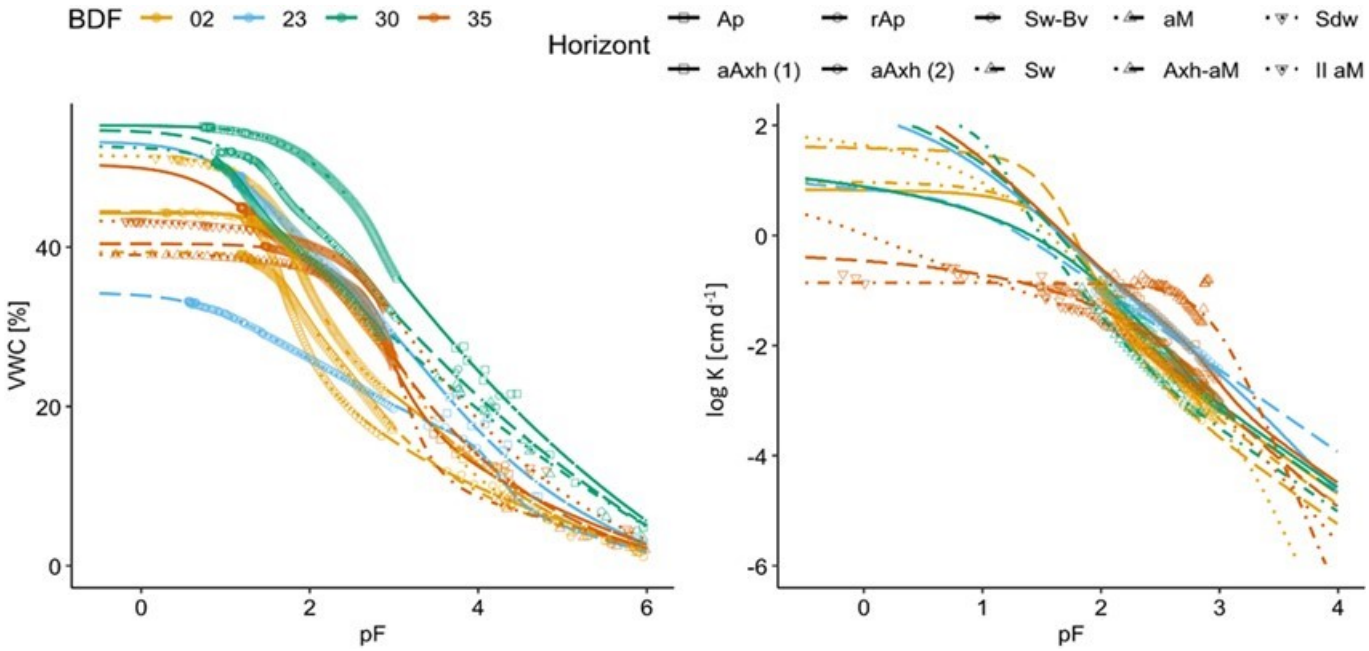


Abbildung 28: Übersicht der Korngrößenverteilung der BDF-Standorte während der Frischprobenahme.

Die Messung der hydraulischen Leitfähigkeit und der Bodenwasserretention spiegeln mit moderaten Bodenfeuchtebedingungen der nutzbaren Feldkapazität für BDF23 und BDF30 die allgemein moderaten Kohlenstoffgehalte an diesen Standorten wider. BDF02 und BDF35 neigen zu schnellerer Austrocknung (Abbildung 29). Die hydraulischen Leitfähigkeiten der Bodenmatrix zeugt diesbezüglich von recht ähnlichen Eigenschaften an allen vier Standorten. Da diese Untersuchungen nicht im Zentrum des vorliegenden Berichts stehen, werden die Messungen hier nur als zusätzliche Referenzen gegeben.

Tabelle 7: Vergleich der während der Frischprobenahme ermittelten Korngrößenverteilung mit den Referenzwerten der BDF (S – Sand, U – Schluff, T – Ton).

BDF	Horizont	BDF-Referenz			Frischprobenahme			Differenz		
		S	U	T	S	U	T	S	U	T
02	Ap	59	30	11	58	30	12	-1	0	1
	rAp	58	31	11	63	27	10	5	-4	-1
	aM	56	35	9	57	33	11	1	-2	2
	II aM	48	39	13	39	47	14	-9	8	1
23	Ap	45	38	17	43	46	12	-2	8	-5
	Sw-Bv	50	38	12	49	39	12	-1	1	0
30	aAxh	31	54	15	23	50	27	-8	-4	12
	aAxh_2	35	48	17	25	72	3	-10	24	-14
	Axh-aM	30	46	24	20	54	26	-10	8	2
35	Ap	9	78	14	8	76	16	-1	-2	2
	rAp	8	79	14	8	76	15	0	-3	1
	Sw	5	72	24	7	77	17	2	5	-8
	Sdw	12	65	24	7	71	23	-5	6	-2



Die Linien sind die gefitteten bodenhydraulischen Modelle (biomodale PDI mit van Genuchten) der beprobten Horizonte an den einzelnen BDF-Standorten.

Abbildung 29: Wassergehalt VWC (links) und hydraulische Leitfähigkeit logK (rechts) gegenüber dem Matrixpotential (pF).

3.2.3 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts und der Kohlenstofffraktionen

Die nach DIN 19539 bestimmten TOC-Gehalte zeigen sowohl zwischen den Probenahmemethoden als auch mit den vertikalen Profilen aus der BDF-Datenbank eine sehr gute Übereinstimmung (Abbildung 30). Aufgrund der deutlich höheren vertikalen Auflösung kann in den Profilen der Frischprobenahme der vertikale Gradient deutlich besser erfasst werden. Zusätzlich kann die lokale Variabilität anhand der Einzelkerne besser abgeschätzt werden.

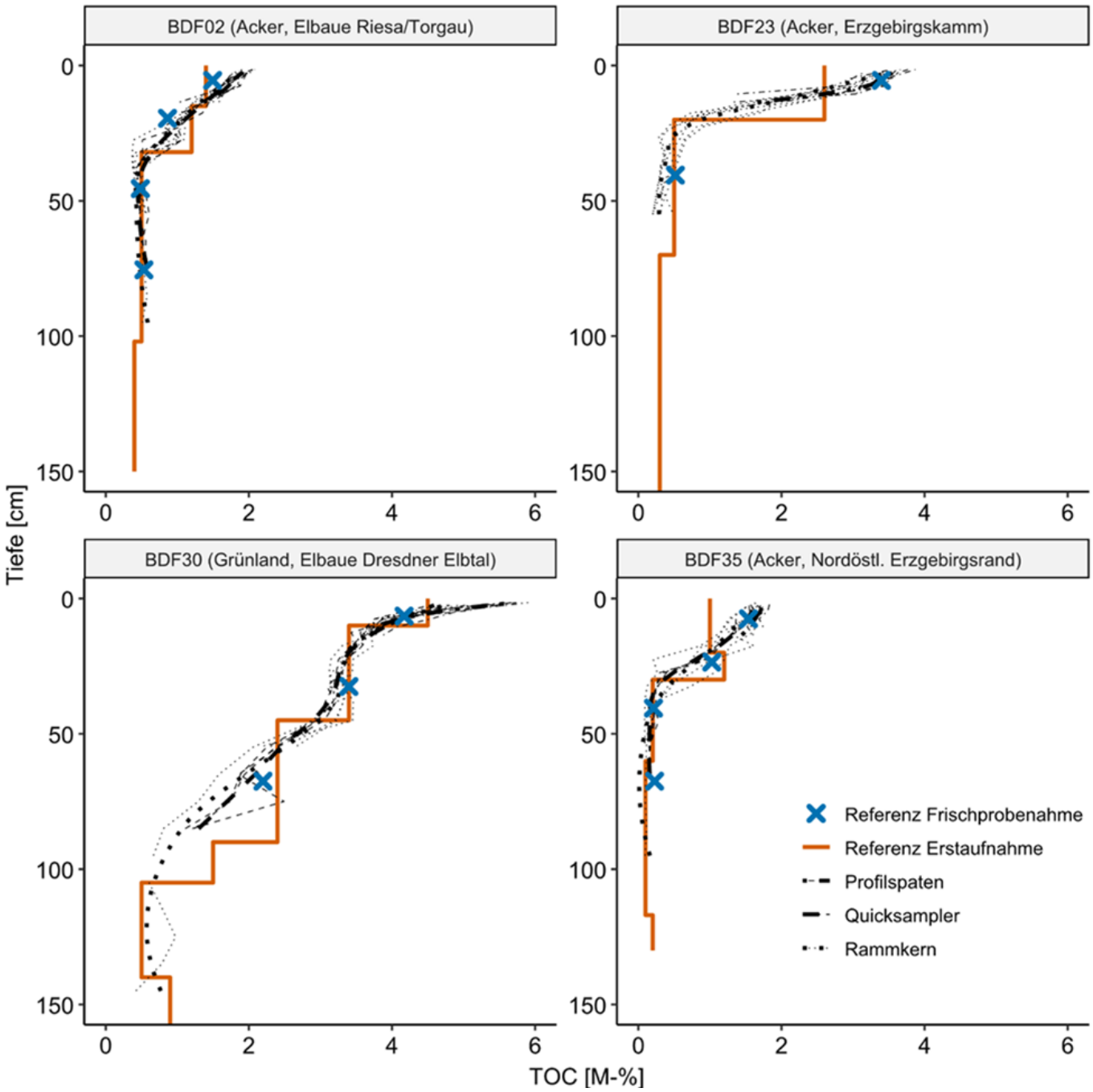


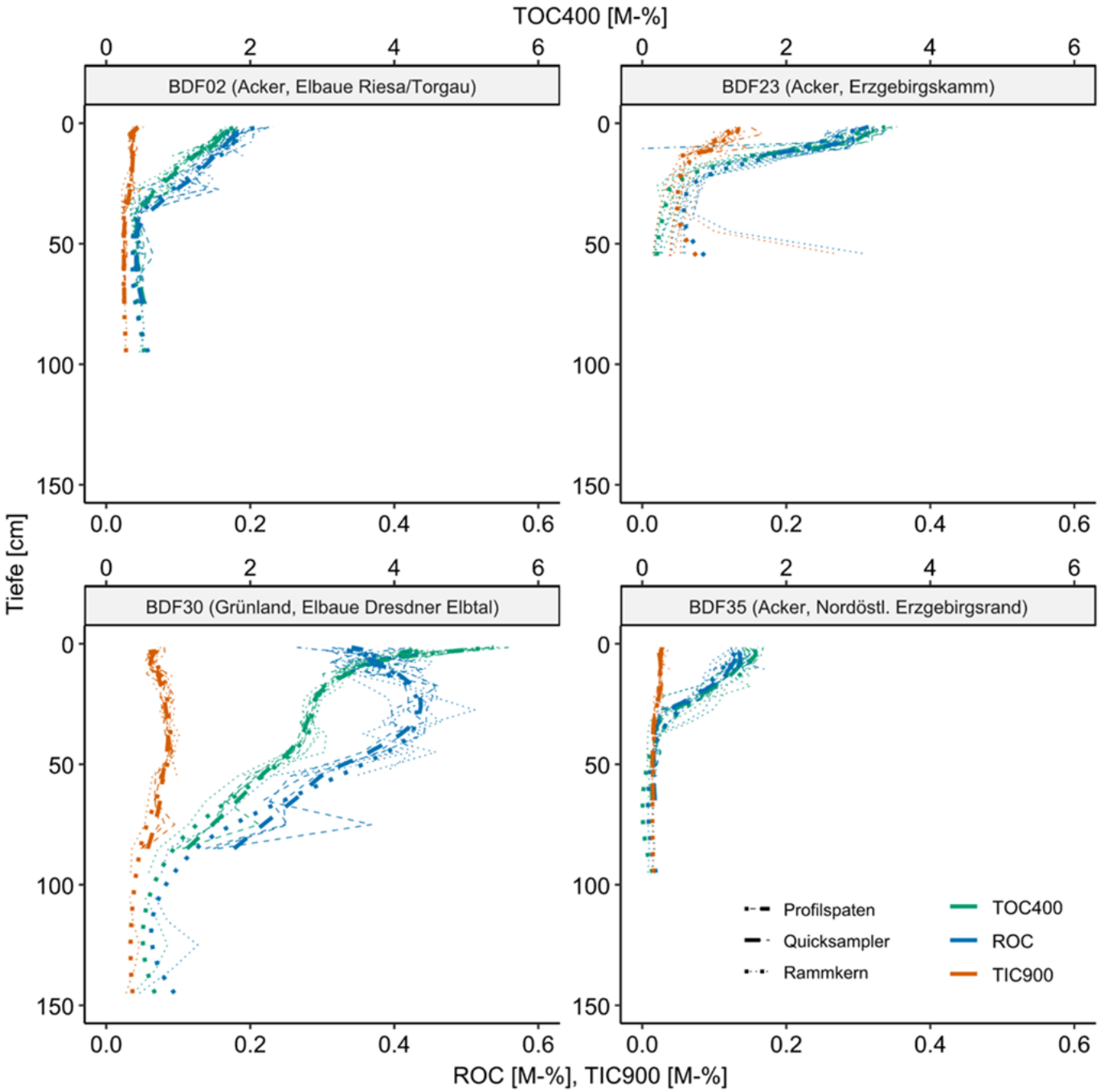
Abbildung 30: Tiefenprofile der TOC-Gehalte nach Probenahmemethoden (schwarz) im Vergleich zu Referenzwerten (gestörte Mischproben) der Frischprobenahme (blau) sowie C_{ORG}-Referenzwerte der Erstaufnahme (orange, FORBERG und BARTH, 2020).

Für die ackerbaulich genutzten Böden (BDF 02, 23, 35) zeigt sich eine starke Abnahme des Kohlenstoffgehalts hin zur Pflugsohle mit sehr geringen Gehalten darunter. Bei BDF 02 und 35 fällt der TOC-Gehalt von einem Ausgangswert von ca. 2 M-% auf 0,5 M-% oder geringer an der Pflugsohle (35–40 cm Tiefe). An der BDF23 ist ein deutlich stärkerer Abfall des TOC-Gehalts von bis zu 4 M-% an der Oberfläche zu 0,5 M-% in bereits 25 cm Tiefe zu beobachten. Dies kann mit der geringeren Bearbeitungstiefe begründet werden. Des Weiteren ist der während der Frischprobenahme beobachtete Gradient im Oberboden in den Referenzwerten für die BDF02 und 35 nur abgeschwächt bzw. gar nicht wiederzufinden.

In den Referenzwerten für die BDF35 ist eine leichte Zunahme des C_{ORG}-Gehalts nahe der Pflugsohle zu erkennen. Dafür verantwortlich sind höchstwahrscheinlich die unterschiedlichen Beprobungstermine. Während die regelmäßige Beprobung der BDF-Flächen überwiegend im Winter bis Frühjahr stattfindet, fand die Frischprobenahme dieser Studie im Herbst kurz nach der Ernte statt. Am Ende der Wachstumsphase und kurz vor dem nächsten Pflügen befinden sich die Felder im Zustand der höchsten Stratifizierung. Dies spiegelt sich auch in dem von uns beobachteten starken Gradienten der Kohlenstoffgehalte des Oberbodens wider, während der Oberboden zum Zeitpunkt der Probenahme der BDF-Referenzproben eine deutlich homogenere vertikale Verteilung aufweist. Im Gegensatz zu den ackerbaulich genutzten Flächen verläuft die Abnahme für die Grünlandfläche (BDF30) eher graduell bis in ca. 1 m Tiefe.

Durch die gestufte thermische Analyse können weitere Einblicke in die Verteilung und insbesondere die Zusammensetzung der Kohlenstoffvorräte gewonnen werden. Aufgrund der karbonatarmen Böden im Untersuchungsgebiet fallen die TIC_{900}-Gehalte im Allgemeinen sehr gering aus. Die ähnlichen Verläufe der TIC_{900}- und ROC-Gehalte können eine imperfekte Peakseparierung bedingen (vgl. DIN 19539), aufgrund welcher ein kleiner Anteil ROC dem TIC_{900} zugeschrieben wird. Eine Interpretation von TIC_{900} ist innerhalb des niedrigen Bereichs der Messwerte für die vier Standorte nur eingeschränkt möglich.

Von besonderem Interesse sind jedoch die Verhältnisse von ROC und TOC_{400}. Während der ROC-Gehalt weitestgehend sehr stark mit dem TOC_{400}-Gehalt korreliert, ist für BDF30 eine deutliche Abweichung in den oberen 60 cm zu erkennen (Abbildung 31). Die vergleichsweise hohen ROC-Gehalte deuten auf die verstärkte Bildung eines langzeitstabileren Pools unterhalb der Krume des Grünlandstandortes. Im Vergleich zum TOC_{400} ebenfalls etwas erhöhte ROC-Werte sind bei der BDF02 zu erkennen. Hierbei handelt es wie bei der BDF30 um einen Auenstandort, der jedoch aktuell ackerbaulich genutzt wird.

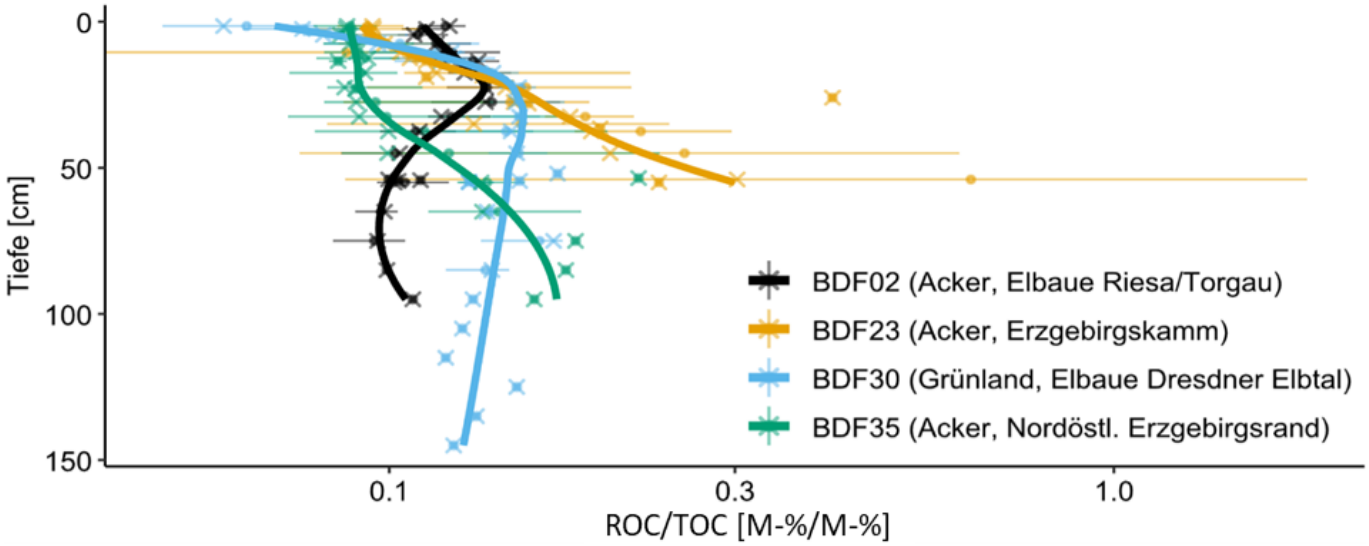


TOC_{400} (grün) ist in gestauchter Skalierung mit Faktor 1:10 gegenüber ROC und TIC_{900} dargestellt. Der Linientyp kennzeichnet die Probenahmemethoden.

Abbildung 31: Tiefenprofile der TOC_{400}-Gehalte (grün), ROC-Gehalte (blau) und TIC_{900}-Gehalte (orange).

Die Differenzierung der vertikalen Profile zwischen den in der Elbaue liegenden Standorten BDF02 und BDF30 und den intensiv landwirtschaftlich genutzten Standorten BDF23 und BDF35 setzt sich bei der Betrachtung der in Abbildung 32 dargestellten ROC-TOC_{400}-Verhältnisse fort. Für die beiden Auenstandorte ist ein Maximum des ROC-Verhältnisses in 30–40 cm Tiefe zu beobachten, auf welches eine graduelle Abnahme in der Tiefe folgt. Für die intensiv landwirtschaftlich genutzten Standorte ist dagegen eine kontinuierliche Zunahme des ROC-Verhältnisses mit der Tiefe zu beobachten. Ob sich dieser Verlauf

über die beprobte Tiefe fortsetzt ist jedoch unsicher. Für einen im Allgemeinen steigendes ROC-Verhältnis mit der Tiefe spricht die mit dem höheren Alter der Kohlenstoffvorräte einhergehende Anreicherung von stabileren Pools (BALESDENT et al., 2018; SHI et al., 2020).



Horizontale Linien zeigen die Spanne, Punkte den Mittelwert und Kreuze den Median des Verhältnisses für eine Tiefenstufe an (für alle Probenahmemethoden übergreifend).

Abbildung 32: Tiefenprofile des ROC-TOC-Verhältnisses an den vier beprobten Standorten (BDF02, 23, 30, 35).

Aus den gemessenen TOC-Gehalten kann in Kombination mit den bestimmten Trockenrohdichten für jede Probe der Kohlenstoffvorrat berechnet werden. So lassen sich vertikale Profile der Kohlenstoffvorräte in hoher vertikaler Auflösung erstellen, aus denen die absolute Verteilung der Kohlenstoffvorräte besser ersichtlich wird, als durch den Gehalt alleine (Abbildung 33). Der Skelettanteil wurde bei der Berechnung der Vorräte nicht mitberücksichtigt, da dies zu einer erheblichen Überschätzung der Kohlenstoffvorräte führen kann (POEPLAU et al., 2017). Stattdessen wurden die Kohlenstoffgehalte auf die Trockenrohdichte des Feinbodens bezogen.

Generell folgen die Vorratsprofile zwar den Gehaltsprofilen, die hohen C-Gehalte in den obersten Zentimetern werden jedoch durch die geringere Trockenrohdichte gedämpft. Besonders ausgeprägt ist dies für den Grünlandstandort BDF30 zu beobachten. Aufgrund der starken Überschätzung der Trockenrohdichte bei der Probenahme mit dem Profilspaten werden die Kohlenstoffvorräte hier auch im Vergleich zur Rammkernsondierung und Beprobung mittels Quicksampler deutlich überschätzt. Der Verlauf der tiefendifferenzierten Kohlenstoffvorräte stimmt grundsätzlich mit den Referenzdaten überein. Für die BDF23 sind merklich niedrigere Werte bestimmt worden als die Referenzdaten erwarten lassen würden.

Aus den in Abbildung 25 dargestellten vertikalen Profilen der Trockenrohdichte und den in Abbildung 30 dargestellten vertikalen Profilen der Kohlenstoffgehalte können die Kohlenstoffvorräte in hoher vertikaler Auflösung berechnet werden (Abbildung 33). Für eine zuverlässige Anwendung der Rammkernsondierung zur Bestimmung von Vorräten sollten mehrere Kerne analysiert werden, um den zufälligen Fehler zu reduzieren (WALTER et al., 2016) und die räumliche Varianz besser zu erfassen (POEPLAU et al., 2022).

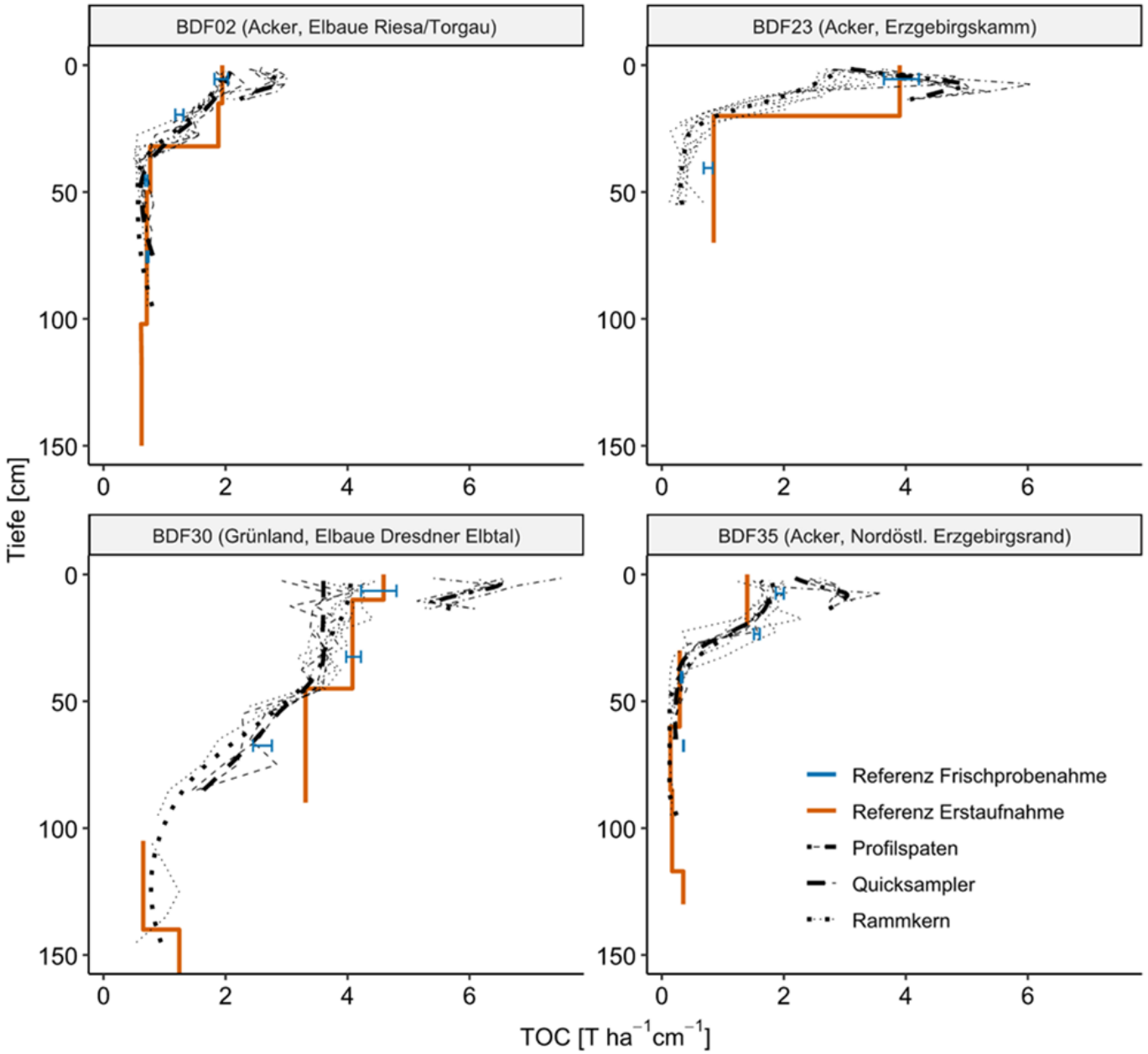
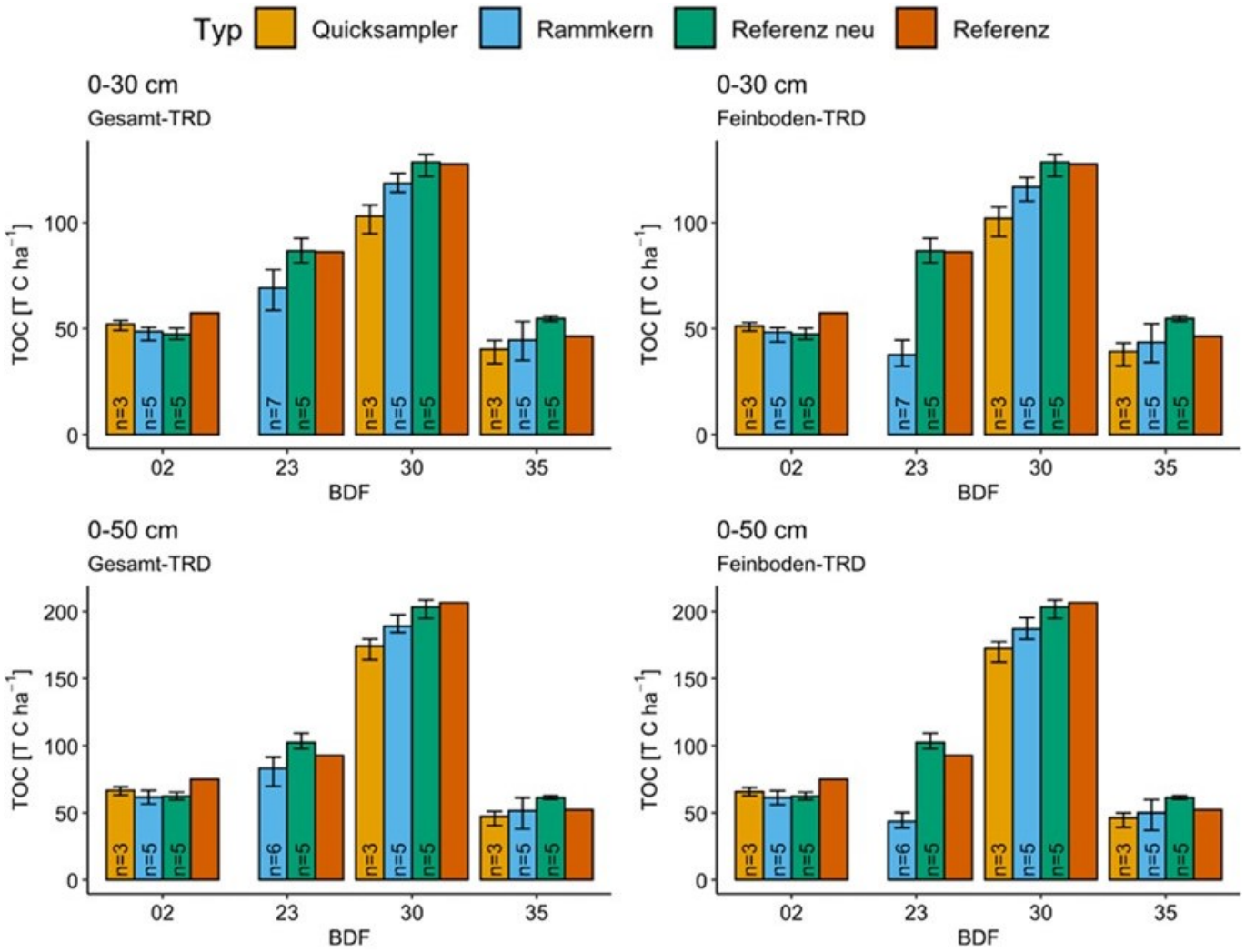


Abbildung 33: Tiefenprofile der berechneten Kohlenstoffvorräte TOC nach Probenahmemethode (schwarz) im Vergleich zu Referenzwerten der Frischprobenahme (blau) sowie der Erstaufnahme (orange, FORBERG und BARTH, 2020).

Im Vergleich mit den Referenz-Kohlenstoffvorräten, die aus den BDF-Daten der Erstaufnahme berechnet wurden, liegen die von uns berechneten Werte meist etwas höher. Dies kann jedoch durchaus durch

eine tatsächliche Veränderung der Vorräte zu begründen sein. In der Regel ist eine gute Übereinstimmung zwischen Quicksampler und Rammkern zu beobachten. Auch stimmen die aus Quicksampler- und Rammkernproben berechneten Vorräte meist sehr gut mit den aus Stechzylinderproben sowie gestörten Proben berechneten Vorräten überein. Lediglich bei der BDF23 und BDF30 kommt es zu einer leichten Unterschätzung im Oberboden, was sich auch in den aus den Profilen berechneten Vorräten der Tiefen 0–30 cm und 0–50 cm widerspiegelt (Abbildung 34).



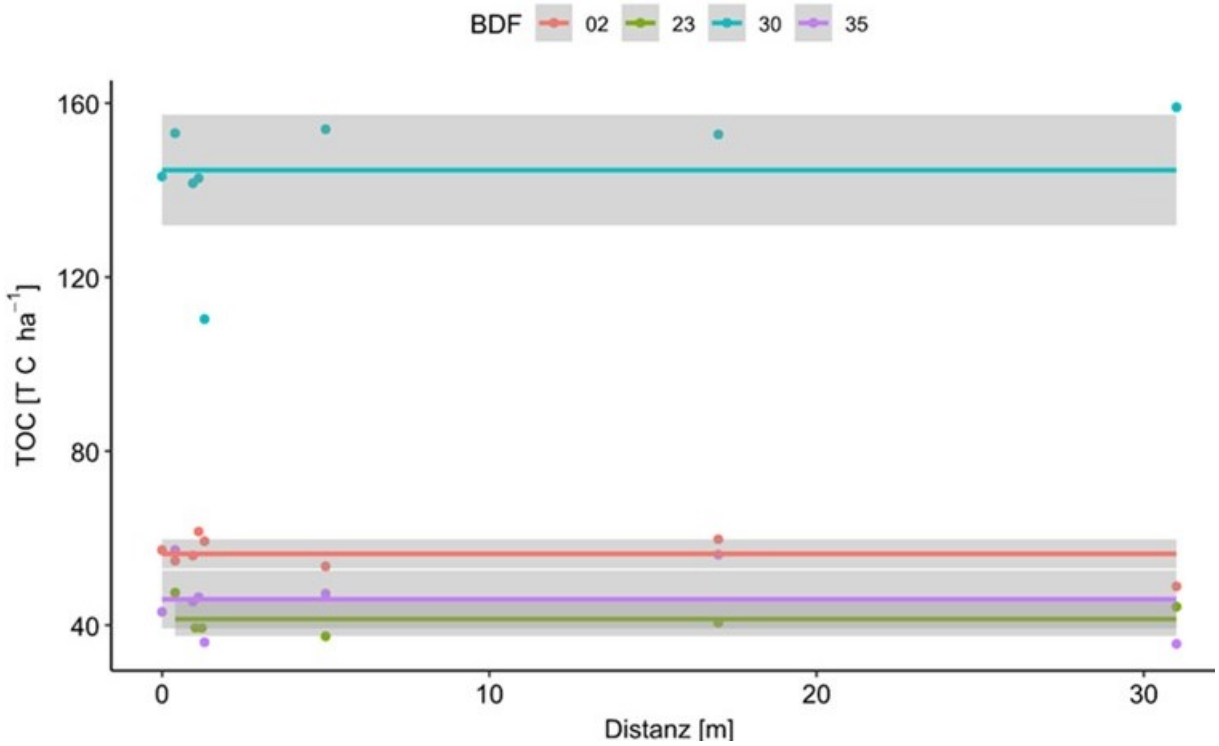
Fehlerbalken zeigen die Spanne der berechneten Vorräte. Links sind die mit der Gesamt-Trockenrohdichte und rechts mit der Trockenrohdichte des Feinbodens berechneten Vorräte dargestellt (für Referenzwerte der Frischprobenahme und der BDF-Erstaufnahmen nur Gesamt-Trockenrohdichten verfügbar). Oben: Vorräte bis in eine Tiefe von 30 cm, unten: Vorräte bis in eine Tiefe von 50 cm.

Abbildung 34: Mittlere Kohlenstoffvorräte (TOC) berechnet aus Trockenrohdichten und TOC-Gehalten der Frischprobenahme nach Probenahmemethoden.

3.2.4 Lokale Heterogenität

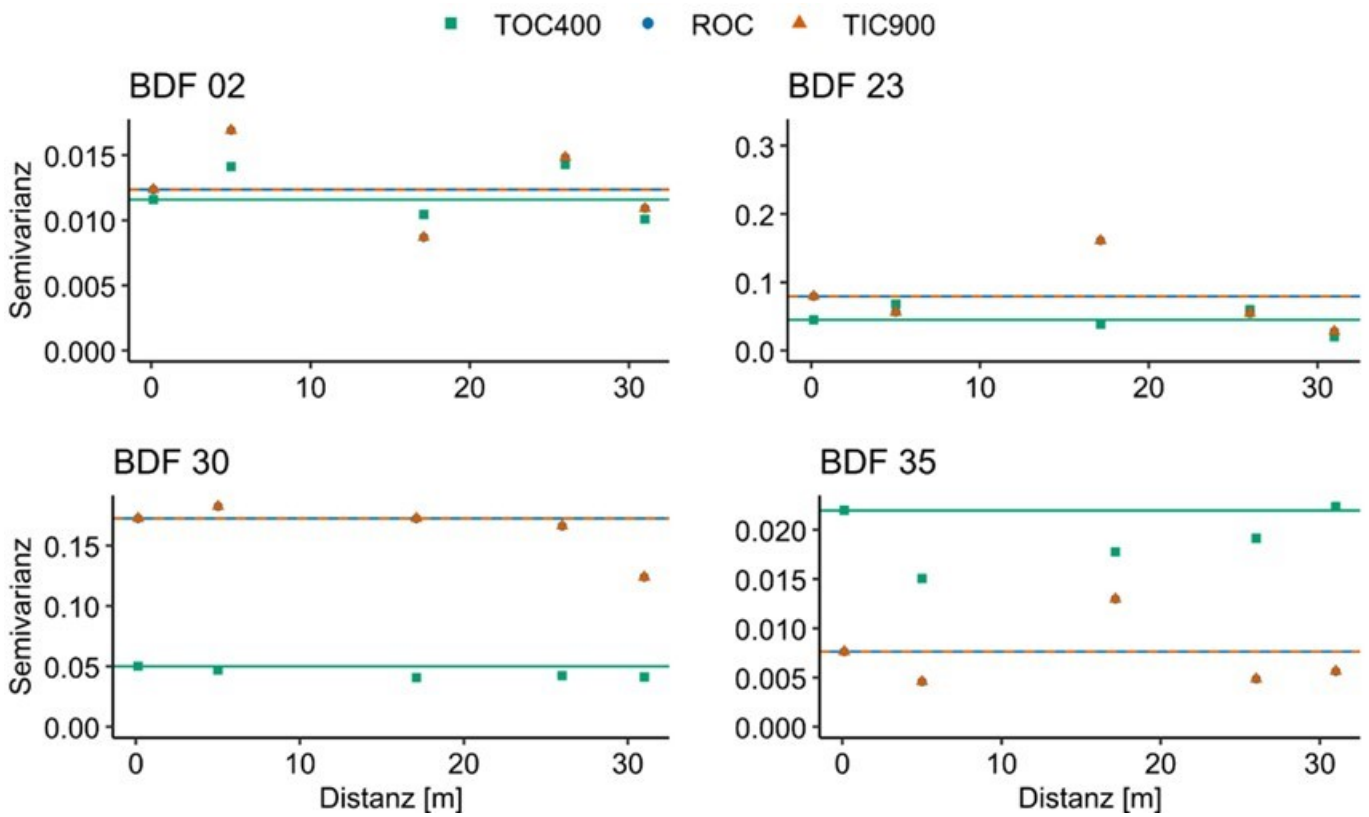
Wie bereits anhand der vertikalen Profile in Abbildung 30 zu erkennen ist, konnten wir keine erhebliche lokale Varianz der Kohlenstoffgehalte feststellen. In der direkten Darstellung der Kohlenstoffvorräte gegenüber dem Abstand vom Koordinatenursprung unserer Beprobungsauslage (Abbildung 23) sind keine räumlichen Trends offensichtlich (Abbildung 35). Ein Großteil der bestimmten Kohlenstoffvorräte liegt innerhalb des mittleren Vorrats ± des Standardfehlers. In den Semivariogrammen der Kohlenstofffraktionen der einzelnen Standorte sind keine räumlichen Trends sondern lediglich ein reiner Nuggeteffekt zu beobachten (Abbildung 36).

Diese Situation muss im Verhältnis zur relativ kleinräumigen Betrachtung auf den Agrarflächen gesehen werden, die einer regelmäßigen Homogenisierung im Oberboden unterworfen sind. Zudem war die Repräsentanz der Beprobungsfläche für die lokalen Standortverhältnisse ein wesentliches Kriterium bei der Einrichtung der BDF, d.h. es wurden gezielt kleinräumig möglichst homogene Flächen ausgewählt. Im größeren Landschaftsbezug, jenseits von Agrarflächen und über Vegetations-/Landnutzungsgrenzen hinweg, würden wir weiter von erheblichen räumlichen Trends ausgehen. Für das hier angestrebte Monitoring bedeutet dies jedoch eine deutliche Vereinfachung der Probenahmestrategie hin zu Widerholungsproben im kleinräumigen Umkreis.



Mittlere bestimmte Vorräte sind für die vier Standorte als horizontale Linie dargestellt. Der Standardfehler ist als graue Schattierung dargestellt.

Abbildung 35: Kohlenstoffvorräte der einzelnen Probenahmepunkte (0–40 cm) gegenüber dem Abstand vom Koordinatenursprung X0.



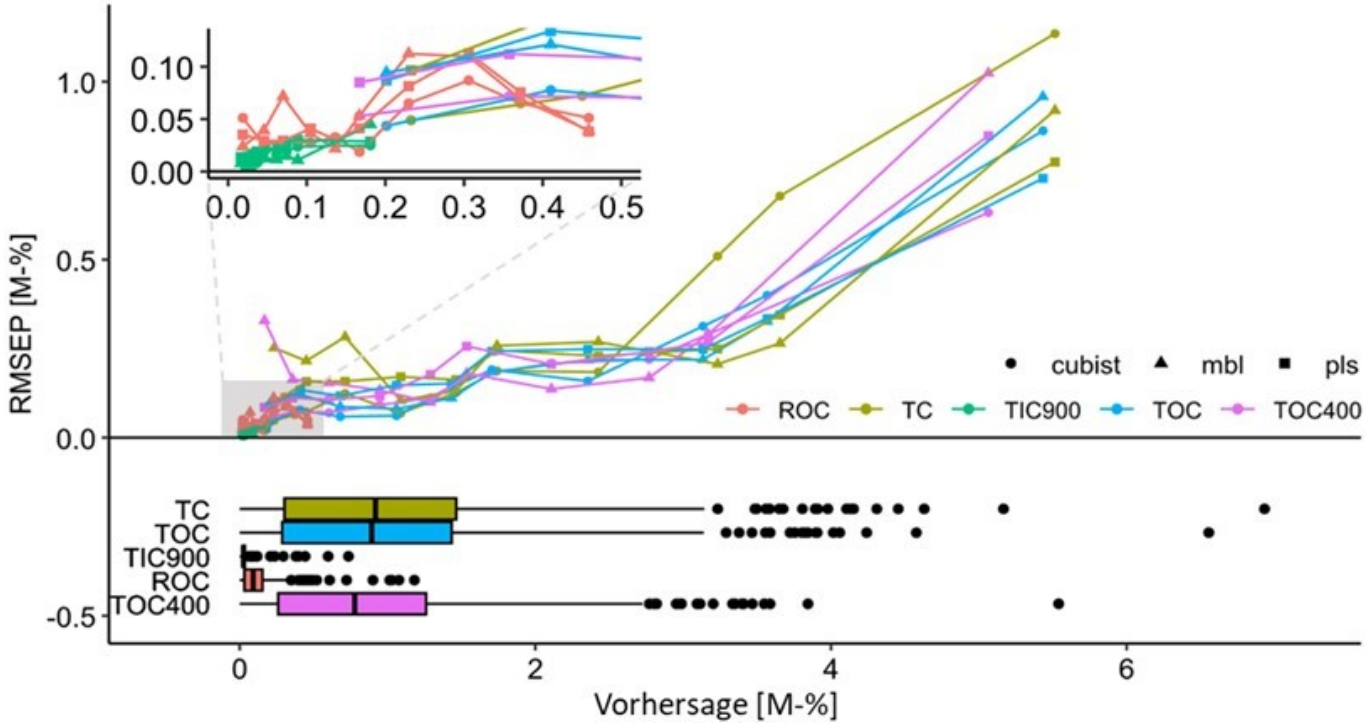
Die Kohlenstofffraktionen wurden für jede Tiefenstufe gegenüber dem Median normalisiert. Das Variogramm-Modell geht von einem reinen Nuggeteffekt aus.

Abbildung 36: Semivariogramme für TOC_{400} (grün), ROC (blau) und TIC_{900} (orange) der beprobten BDF-Flächen (Daten der Rammkernproben).

3.2.5 Validierung der chemometrischen Modelle zur Vorhersage von Bodeneigenschaften aus midDRIFTS-Spektren

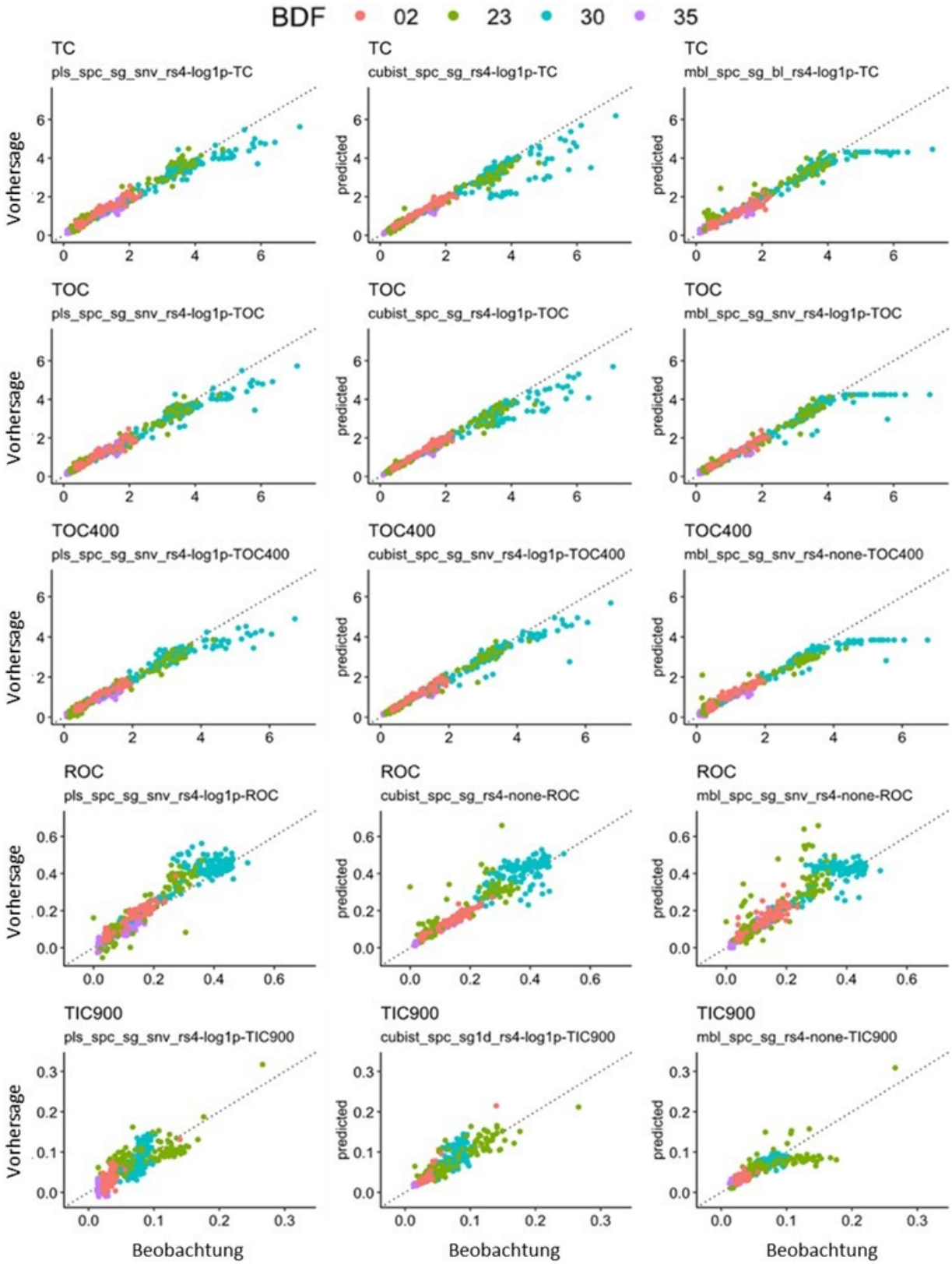
Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes und der Kohlenstofffraktionen mittels midDRIFT-Spektroskopie kann für die Frischproben anhand der im soliTOC bestimmten Werte evaluiert werden. In der Abbildung 38 sind die Vorhersagen der besten Modelle der einzelnen Modelltypen für den Gesamtkohlenstoff und die Kohlenstofffraktionen dargestellt. Die Cubist- und MBL-Modelle liefern dabei in der Regel genauere Vorhersagen innerhalb des Kalibrierbereichs der Zielvariable. Es ist jedoch zu erkennen, dass alle Modelle in den oberen Wertebereichen beginnen, an Genauigkeit zu verlieren und vor allem für TOC_{400}, TOC und TC die Referenzwerte merklich zu unterschätzen. Insbesondere ist dies für den Grünlandstandort der Fall, da dort Kohlenstoffgehalte vorgefunden wurden, die den zuverlässigen Kalibrierbereich der Modelle (95 % des zur Kalibrierung verwendeten Wertebereichs) überschreiten. Der Effekt der rechtsschiefen Verteilung kann ebenfalls in Abbildung 37 nachverfolgt werden. Aufgrund der hohen Menge an Stichproben der Frischprobenahme (n = 462) war es möglich, den RMSEP für die einzelnen Variablen quantilgestaffelt zu berechnen. So lässt sich die Zunahme des Vorhersagefehlers im oberen Wertebereich verfolgen. Es ist ein deutlicher Anstieg des Fehlers für TOC_{400}, TOC und TC in den

oberen 10–20 % der Wertespannen zu erkennen. Diese Beobachtung unterstreicht, dass die chemometrischen Modelle nicht außerhalb des kalibrierten Wertebereichs (vgl. Abbildung 13) verwendet werden sollten, da es hier sehr schnell zu Genauigkeitsverlusten kommen kann. Im Hinblick auf die für das BDF-Monitoring aufgebaute spektrale Bibliothek ist es durchaus sinnvoll, künftig verstärkt Grünlandstandorte mit hohen Kohlenstoffgehalten in die Datenbank und die Modellkalibrationen einzupflegen, um den Kalibrationsbereich und somit die sichere Anwendbarkeit der Modelle zu erweitern. Abgesehen von den Proben mit hohen Kohlenstoffgehalten (> 4 M-%), die weitestgehend vom Grünlandstandort BDF30 stammen, zeigen die Modelle eine sehr hohe Genauigkeit. Die absolute Genauigkeit der Modelle für ROC und TIC_{900} ist mit der der anderen Kohlenstofffraktionen vergleichbar.



RMSEP der Vorhersagen wurden für die Dezile der Messwerte berechnet.

Abbildung 37: Quantilgestaffelter RMSEP der Vorhersagen für Gesamtkohlenstoff (TC) und die Kohlenstofffraktionen (ROC, TOC, TIC_{900}, TOC_{400}) der Frischprobenahme als Boxplots (unten) und deren Verteilung in der spektralen Bibliothek (Mitte, mit vergrößertem Ausschnitt oben).



Auf der x-Achse stehen die Werte der Frischprobenahme (Beobachtung). Gezeigt sind die Modelle mit Pre-Processing- und Transformationsmethode, die in der Validierung mit dem Testdatensatz den geringsten RMSEP erzielten.

Abbildung 38: Vorhersagen der drei Modelltypen (PLS links, Cubist Mitte, MBL rechts) für den Gesamtkohlenstoff (TC) und die Kohlenstofffraktionen (TOC, TOC_{400}, ROC, TIC_{900}) für die vier BDF.

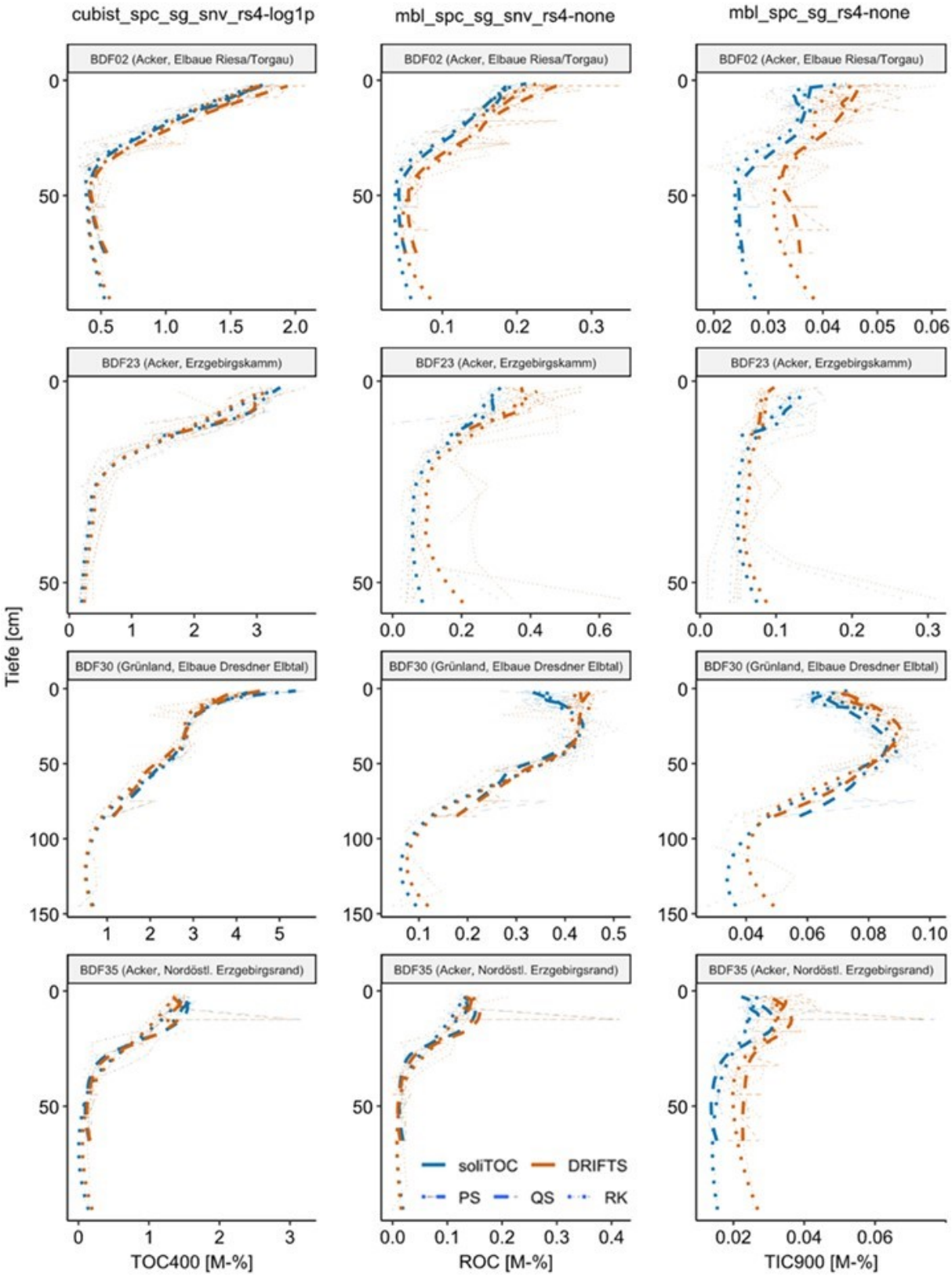
Vergleicht man die vertikalen Profile der über die spektroskopischen Modelle bestimmten Kohlenstofffraktionen mit den mittels soliTOC gemessenen Werten (Abbildung 39), fällt im Allgemeinen eine gute qualitative Übereinstimmung auf. Insbesondere für TOC_{400} ist eine hervorragende Übereinstimmung der gemittelten Profile zu beobachten. Für die hohen Gehalte im Oberboden der BDF30 zeigt sich jedoch eine leichte Unterschätzung, vermutlich da der Kalibrationsbereich hier bereits überschritten wird.

Die Profile der BDF02 und BDF23 sowie der Oberboden der BDF30 zeigen eine leichte Überschätzung des ROC. Eine gewisse qualitative Abweichung der Profile ist für den Oberboden der BDF23 und insbesondere BDF30 zu beobachten. Hier liegt der vorhergesagte ROC deutlich über den mit dem soliTOC gemessenen Werten. Die größte relative Diskrepanz ist für TIC_{900} festzustellen, jedoch sind hier insgesamt sehr niedrige Gehalte beobachtet worden. Da sich die Messwerte nahe der oder sogar unter der Bestimmungsgrenze der Referenzmethode befinden, ist eine gewisse Unschärfe der Werte zu erwarten. Allgemein ist für TIC_{900} eine schwache Tendenz zur Überschätzung zu beobachten, lediglich für den Oberboden der BDF23 trat ein umgekehrtes Bild auf.

Insgesamt zeigen sich die spektroskopischen Modelle dazu in der Lage, den Gesamtkohlenstoffgehalt sowie die einzelnen Kohlenstofffraktionen mit sehr guter Genauigkeit zu bestimmen. Lediglich in Bereichen mit sehr hohen Gehalten (z.B. obersten 10 cm der BDF23 und Oberboden BDF30) kam es zu nennenswerte Abweichungen. Wie bereits in Kapitel 2.3 Ergebnisse der midDRIFT-Spektroskopie beschrieben, ist dies auf den limitierten Wertebereich der Zielvariablen zurückzuführen.

Perspektivisch ist es daher sinnvoll, die spektrale Datenbank mit Proben zu erweitern, die höhere Gesamtkohlenstoffgehalte enthalten. Auch eine Erhöhung des Anteils an Grünlandproben oder von Proben mit höheren Anteilen an TIC_{900} (karbonathaltige Böden allgemein) oder ROC könnten die Vorhersagegenauigkeit weiter steigern und den vorhersagbaren Wertebereich weiter verbessern.

Für weitere Variablen, für die chemometrische Modelle kalibriert wurden, sind vertikale Profile der Vorhersagen analog zu Abbildung 39 im Anhang A 4 dargestellt.



MidDRIFTS-Vorhersagen sind orange dargestellt, Referenzwerte des soliTOC in blau. Die verwendeten Modelle sind in Tabelle 6 beschrieben. Die Methode der Probenahme ist über den Linientyp kodiert (PS – Profilspaten, QS – Quicksampler, RK – Rammkern).

Abbildung 39: Tiefenprofile der berechneten Modellvorhersagen der Kohlenstofffraktionen (links – TOC_{400}, Mitte – ROC, rechts – TIC_{900}).

3.2.6 Zusammenfassung

Unsere Untersuchungen zeigen, dass sich sowohl Quicksampler als auch Rammkernsondierungen zur Gewinnung von quasi-ungestörten Proben eignen. Rammkerne besitzen jedoch den entscheidenden Vorteil, dass zur Probengewinnung die Eröffnung eines Schurfs überflüssig wird. Um Rammkernproben zur Bestimmung der Trockenrohdichte nutzen zu können, ist eine sorgfältige, volumengenaue und vollständige Beprobung von Teilsegmenten nötig. Sowohl bei der Probenahme, als auch bei der Aufbereitung ist dabei der Probenverlust zu minimieren. Entsprechend sind Bohrer mit hinreichend großem Durchmesser und der Möglichkeit zur Öffnung (Split Spoon oder Liner Systeme) zu empfehlen.

Nach dem Gewinnen von Rammkernen werden zylindrische Abschnitte mit bekannter Höhe entnommen. Die Eindringtiefe des Rammkerns ist zu messen, um Stauchungs- oder Streckungseffekte zu erkennen und gegebenenfalls zu kompensieren. Die Probe befindet sich nach der Gewinnung im gestörten Zustand, das Volumen kann über die Segmentlänge und den Rammkerndurchmesser berechnet werden. Das Gesamtgewicht der Probe ist im luftgetrockneten Zustand zu erfassen. Anschließend können abgewogene Aliquote der Probe im Labor der chemischen und physikalischen Analytik zugeführt werden.

Die Auswertung der Frischprobenahme anhand Einzelproben anstatt Mischproben zeigte, dass auf den vier untersuchten Flächen keine kleinräumigen Trends (< 35 m) der Kohlenstoffgehalte oder Vorräte feststellbar waren. Dies entspricht den Erwartungen, da die Position der BDF-Standorte unter anderem aufgrund der dort geringen lokalen Heterogenität gewählt wurden. Wir konnten dennoch einen deutlichen Nugget-Effekt beobachten, d.h. eine kleinräumig eher zufällige Verteilung der Gehalte und Vorräte. In der Folge halten wir es für ratsam bei der flächenhaften Probenahme weiterhin mehrere (mindestens 5) Einzelrammkerne zu gewinnen, die auch separat beprobt und analysiert werden, um eine gewisse statistische Sicherheit zu erreichen. Inwiefern eine größere Anzahl an Beprobungspunkten an heterogenen Standorten nötig ist, konnte im Umfang dieser Studie nicht überprüft werden. Für BZE-LW und BZE-Wald werden jeweils 8 Satellitenproben um einen zentralen Probenahmepunkt erfasst (JACOBS et al., 2018; WELLBROCK et al., 2022).

Als viel entscheidender stellte sich die vertikale Verteilung des Kohlenstoffs heraus. Insbesondere oberhalb und in der Pflugsohle konnte ein starker Gradient beobachtet werden, der in den Referenzwerten nicht in dieser Auflösung wiedergegeben ist. Hier ist auch von einer hohen vegetations- und bewirtschaftungsbedingten Dynamik auszugehen. Während die BDF-Probenahmen meist im Frühjahr (ggf. noch hohe Homogenisierung des Oberbodens durch Pflügen, vor Wachstumsperiode) stattfindet, fand die Frischprobenahme hier im Herbst, nach der Ernte und vermutlich zum Zeitpunkt der maximalen Stratifizierung statt. Zu einer besseren Erfassung der saisonalen Variabilität wäre es denkbar, künftig

zusätzliche Beprobungen in reduziertem Probenumfang, z.B. ausschließlich mit Rammkernen, durchzuführen, um die saisonale Dynamik besser zu erfassen (siehe hierzu auch Kapitel 4.3). Dabei sollte für die Hauptbeprobungen zur Erfassung langfristiger Trends weiterhin ein gleichmäßiger Beprobungszyklus zu gleichen Zeitpunkten im Jahr eingehalten werden.

Aufgrund der hohen Dynamik in den oberen Bodenschichten bis einschließlich der Pflugsohle halten wir es für ratsam, den Oberboden sehr hochaufgelöst zu beproben. Während der Frischprobenahme beprobten wir den Oberboden in 5 cm-Intervallen, was wir für detaillierte Fragestellungen als durchaus angemessen halten. Um den Arbeitsaufwand zu reduzieren, wäre auch eine gröbere Auflösung von 10 cm oder eine Angleichung an die Tiefenstufen der BZE-LW (JACOBS et al., 2018) denkbar. Wir halten eine horizontbezogene Beprobung grundsätzlich für nicht sinnvoll, da es hier zu Unschärfe im Tiefenbezug und damit zu unnötiger zusätzlicher Varianz im Bereich der stärksten C-Gehaltsgradienten kommen kann. Eine horizontbezogene Beprobung erschwert außerdem sowohl die Datenhomogenisierung zwischen Kampagnen auf einem Standort (vgl. Kapitel 4.2.3.2), als auch die Homogenisierung über verschiedene Standorte oder Monitoring-Projekte hinweg (SCHERER und KREHER, 2025).

Unterhalb der A-Horizonte bzw. Pflugsohle ist von einer deutlich reduzierten Dynamik auszugehen. Bei der Frischprobenahme konnten kaum Unterschiede zu den Referenzwerten der Erstaufnahme beobachtet werden. In der Folge ist hier der Informationsgewinn durch eine hochaufgelöste Beprobung als gering einzustufen. Daher schlagen wir vor, analog zu bestehenden tiefenstufenbasierten Beprobungsschemata (ICOS ECOSYSTEM THEMATIC CENTRE, 2023; JACOBS et al., 2018; WELLBROCK et al., 2022) die Segmentlänge der Rammkernbeprobung im Unterboden zu erhöhen (z.B. 20 oder 30 cm).

Da sich in Ackerböden sowohl der Großteil der Kohlenstoffvorräte, als auch der Großteil der Dynamik im Oberboden wiederfindet, halten wir es im Kontext eines Kohlenstoffmonitorings für ratsamer, das verfügbare Beprobungskontingent für eine höher aufgelöste Beprobung des Oberbodens inklusive Pflugsohle (max. 50–60 cm) zu verwenden, als eine tiefere Beprobung (> 1 m) mit geringerer vertikaler Auflösung durchzuführen. Die beprobte Grünlandfläche zeigte im Gegensatz zu den Ackerböden eine deutlich linearere vertikale Abnahme der Kohlenstoffvorräte mit der Tiefe. Für tiefgründige Grünlandstandorte ist eine Beprobung bis in mindestens 1 m Tiefe daher als durchaus sinnvoll zu erachten.

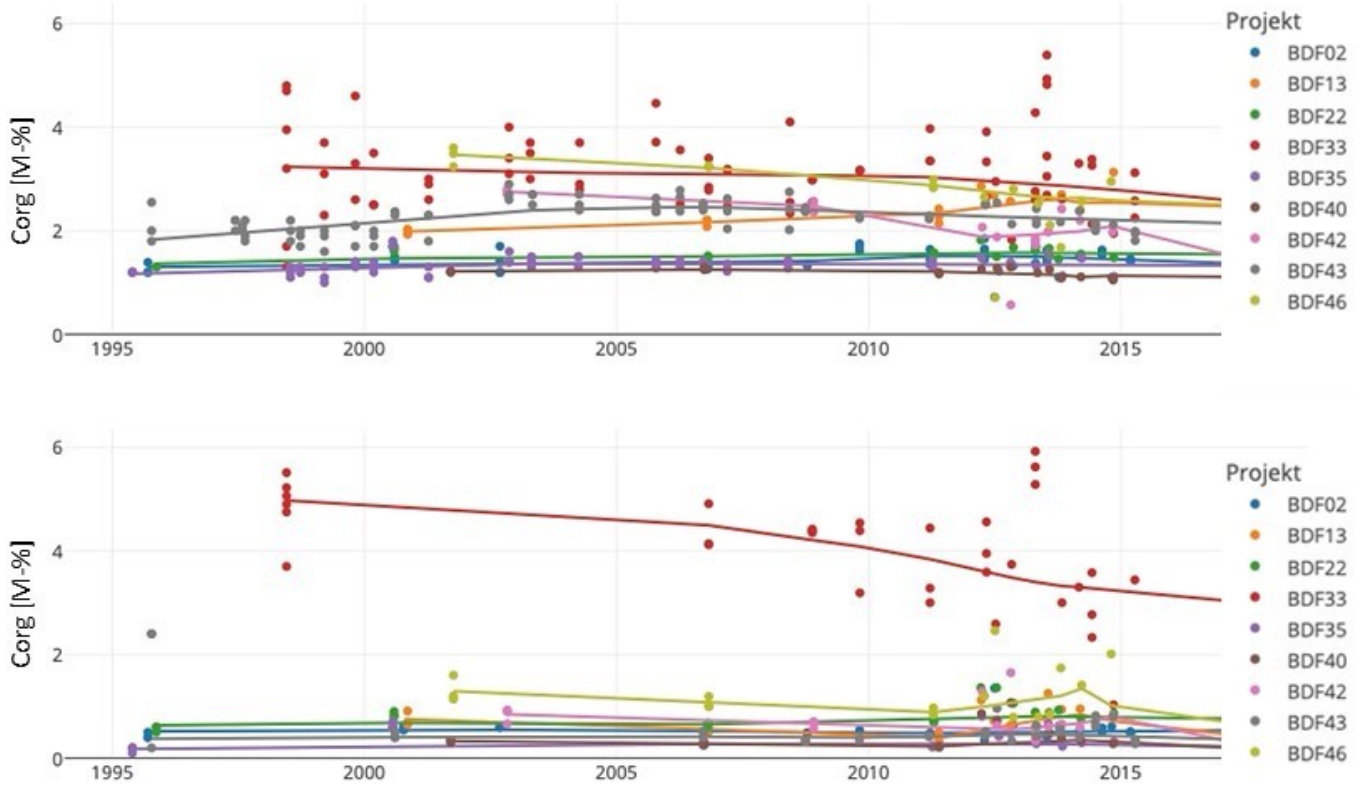
4 Analyse der zeitlichen Dynamik

Mit überwiegend intensiver Landnutzung und steigenden Durchschnittstemperaturen werden regional und global abnehmende Trends der Bodenkohlenstoffvorräte berichtet (WIESMEIER et al., 2016). Dabei können verschiedene Landnutzungspraktiken kontraintuitiv wirken und sowohl einen Aufbau als auch einen schnellen Abbau von potentiell festlegbaren Kohlenstoffverbindungen zur Folge haben (GAUDARÉ et al., 2023; LEVY et al., 2024; OGLE et al., 2023). Selbst radikale Landnutzungsänderungen zum Aufbau von Bodenkohlenstoff wie Aufforstungen sind keine Garantie dafür, dass sich die Vorräte deutlich erhöhen (SPECKERT et al., 2023).

Um die Situation in Sachsen zu erfassen und Ansprüche an ein Monitoringprogramm abzuleiten wurden im Rahmen eines zusätzlichen Projektbausteins weitere 608 Rückstellproben mit den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Methoden zur differenzierten Kohlenstoffanalytik untersucht. Dabei stand die zeitliche Analyse der C-Dynamik von zwölf in Absprache mit dem Auftraggeber ausgewählten BDF-Flächen im Vordergrund.

Zugrunde liegen folgende Beobachtungen auf Grundlage der BDF Datenbank:

- Auf den ersten Blick sind an einigen Standorten fallende C-Gehalte zu beobachten, während ein Großteil der Standorte keine Trends der Gehalte des TOC aufweisen (Abbildung 40). Bestätigt sich diese Beobachtung bei genauerer Betrachtung und unterscheiden sich etwaige Trends für den ROC-Anteil?
- Es ist teils eine erhebliche Streuung (z.B. BDF33) der gemessenen Werte zu beobachten. Damit stellt sich die Frage, in wie weit diese durch die Beprobungsart bzw. -zeitraum zustande kommen und ob sich die Schwankungen in allen Kohlenstoffpools oder nur im labilen Kohlenstoffpool wiederfinden?



Oben: Proben < 15 cm Bodentiefe; unten: Proben unterhalb 15 cm Tiefe. Regression als Lowess.

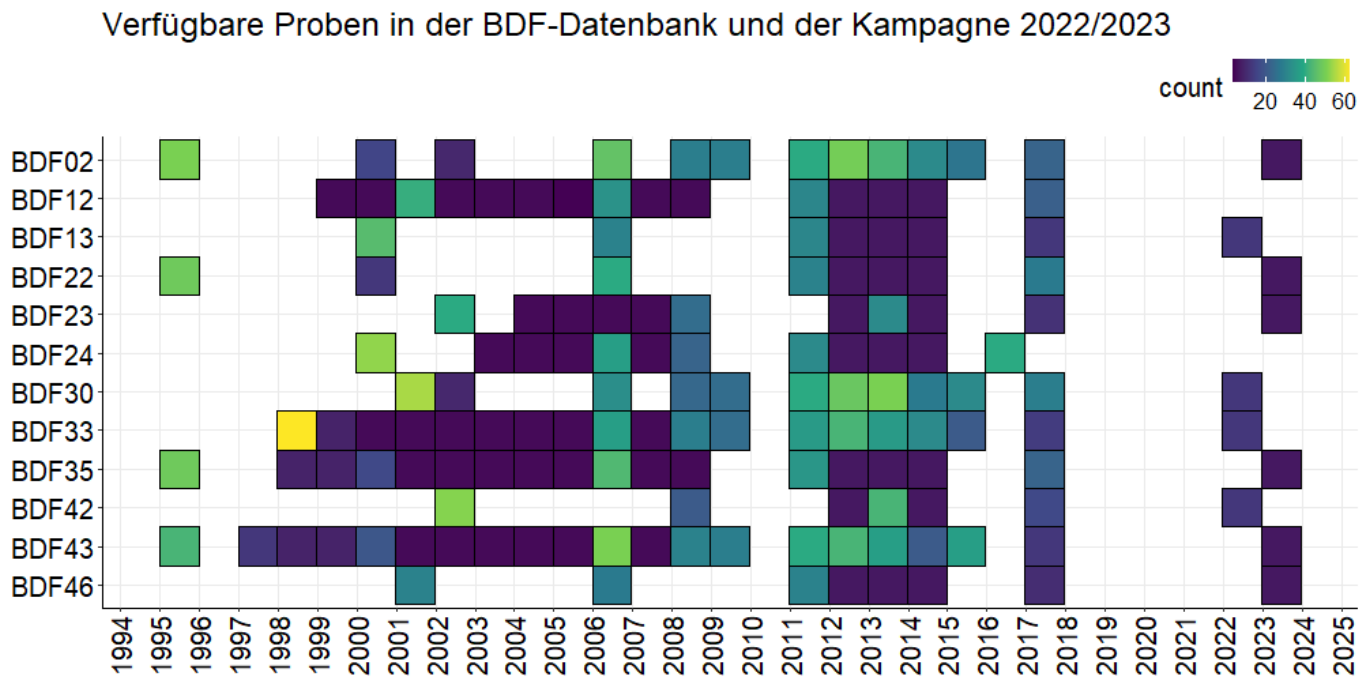
Abbildung 40: Screening der Bodenkohlenstoffgehalte (CORG in M-%) aus der BDF-Datenbank im zeitlichen Verlauf,

4.1 Methoden

4.1.1 Probenauswahl

In die Auswahl der BDF-Flächen für die erweiterte Analyse wurden zunächst die vier Flächen, auf denen die Frischprobenahme im September 2023 stattfand (BDF02, BDF23, BDF30, BDF35) aufgenommen. Des Weiteren wurden Flächen anhand der Datenverfügbarkeit und Länge der Zeitreihe (BDF13, BDF22, BDF33, BDF42, BDF43, BDF46) ausgewählt. Durch den Auftraggeber wurden außerdem die Flächen BDF12 und BDF24 / BDF59 vorgeschlagen. Die insgesamt verfügbaren Proben sind in Abbildung 41 zusammengefasst.

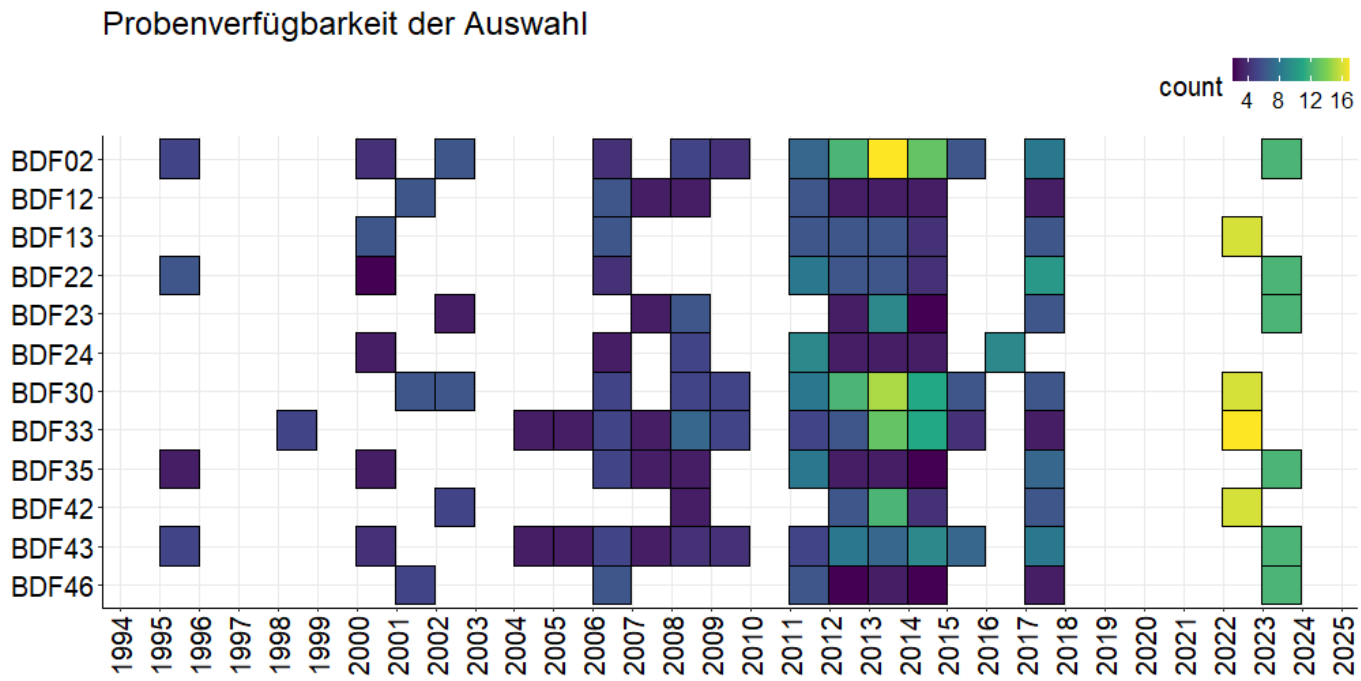
Die Probenauswahl wurde auf den Pool der flächenhaften Proben (FA) beschränkt, da es hier die beste Datengrundlage und Probenverfügbarkeit gibt. Des Weiteren wurden nur Proben mit vorhandenen C_{ORG}-Werten in der Referenzdatenbank berücksichtigt. Für die Einzelproben der BDF-Flächen wurden maximal drei Proben je Probenahmedatum durch zufälliges Sampling ausgewählt. Insgesamt wurden so 537 Rückstellproben ausgewählt (Abbildung 42). Für 13 der ausgewählten Proben war nicht mehr ausreichend Probenmaterial für eine Re-Analyse verfügbar. Ferner wurden Proben, die im Winter 2022/2023 und Frühjahr 2023 von den ausgewählten BDF-Flächen im Rahmen der routinemäßigen BDF-Beprobung gewonnen wurden (n = 83) ebenfalls zur Analyse herangezogen.



Die Farbskala stellt die Anzahl der insgesamt verfügbaren Proben dar.

Abbildung 41: Probenahme-Jahre an den ausgewählten BDF-Flächen.

Es wurden somit insgesamt 608 Proben analysiert. Für einen Teil der 83 Rückstellproben der Kampagne 2022/2023 standen zum Zeitpunkt des Verfassens nicht alle Referenzdaten zur Verfügung, da deren Analyse noch nicht abgeschlossen war.



Die Farbskala zeigt die Anzahl Proben pro Jahr und BDF.

Abbildung 42: Probenahmetermine der Auswahl.

4.1.2 Aufbereitung und Analyse

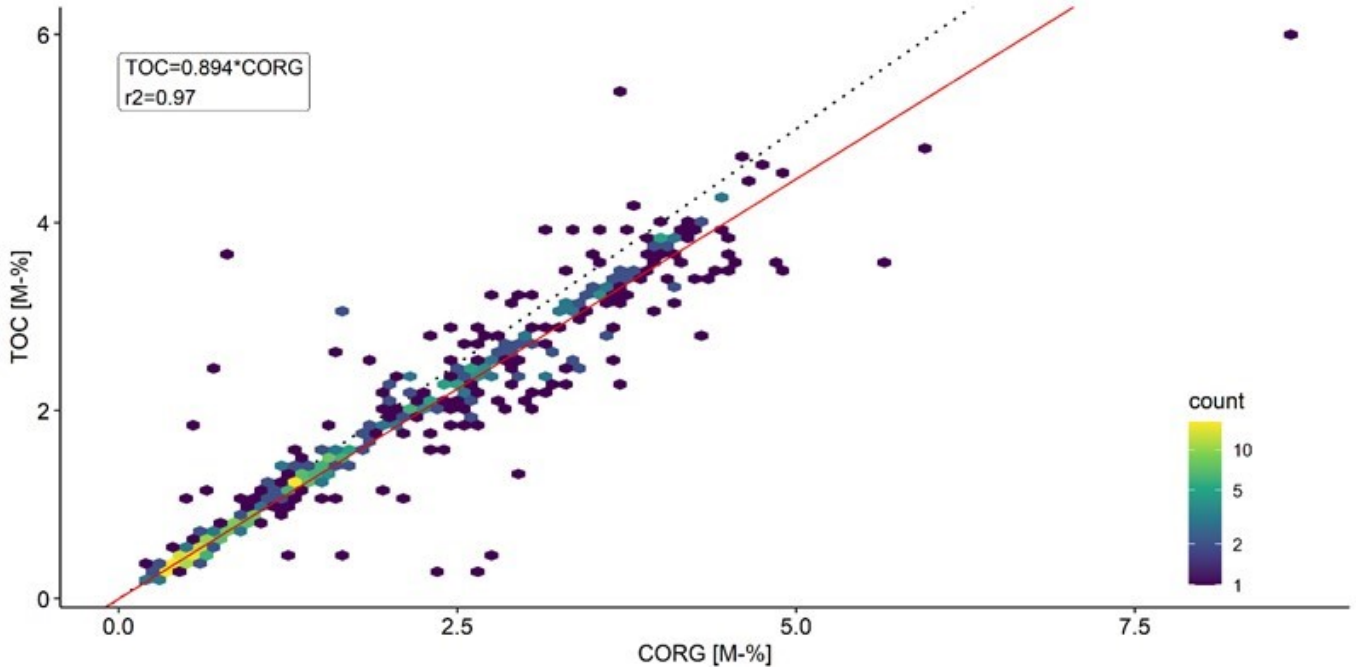
Die Probenaufbereitung und Analyse aller Proben wurde analog zu den Ausführungen in den Kapiteln 2 und 3 durchgeführt. Für die Vorhersage der Kohlenstofffraktionen aus den midDRIFTS-Spektren wurden zur Vereinheitlichung ausschließlich die Cubist-Modelle, die für die Standard-Normal-Variate korrigierten Spektren auf die logarithmierten Zielvariablen trainiert wurden, genutzt (cubist_spc_sg_snv_rs4-log1p-…). Diese Kombination aus Modell, Pre-Processing und Transformation zeigte sich in Kapitel 2.3 für alle Variablen als eine der robustesten Kombinationen.

Die Aufbereitung und Analyse der Proben der BDF-Kampagne 2022/2023 beim Auftraggeber war zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen. Entsprechend wurden Aliquote aus verschiedenen Aufbereitungszuständen (feldfeucht, getrocknet, gesiebt) entnommen und bei Bedarf luftgetrocknet und gesiebt.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Thermische gestufte Analyse

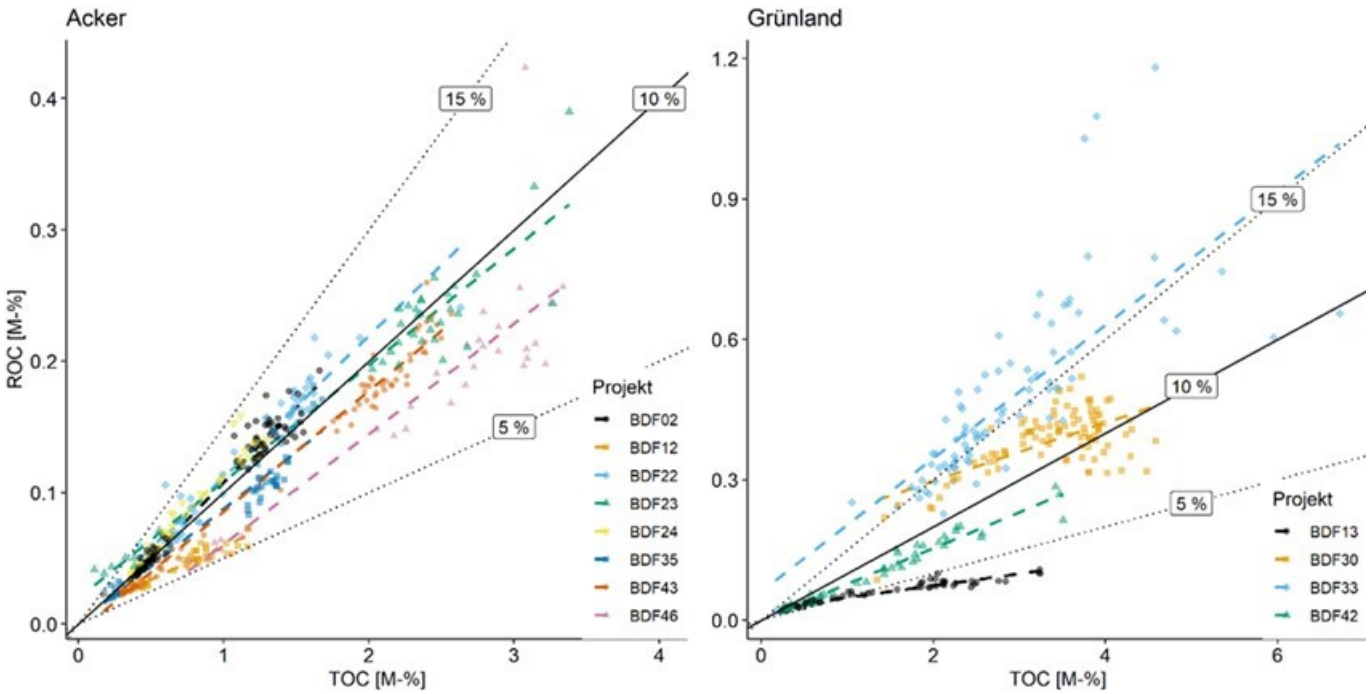
Die thermisch gestufte Analyse zeigt eine sehr gute Korrelation (Spearman-Korrelation rho von 0,95) für die im Rahmen des Nachtrags analysierten Proben (Abbildung 43). Dabei ist weiterhin eine leichte Unterschätzung von C_{ORG} durch TOC zu beobachten. Mittels linearer Regression konnte für die hier analysierten Proben eine Steigung von 0,89 ($R2 = 0,97$, $p < 2,2e-16$) berechnet werden.



Aufgrund der großen Anzahl an Datenpunkten (n = 568) wurden Hexagon-Bins mit einer Breite von 0,1 M-% verwendet.

Abbildung 43: Vergleich von nach DIN 19539 gemessenen TOC-Gehalten mit C_{ORG}-Gehalten der BDF-Datenbank.

Im Mittel liegt der TOC-Gehalt der betrachteten Acker-Standorte unter Einbezug der in Kapitel 3.2.3 analysierten Proben bei einem Wert von 1,20 M-% (Spanne 0,11–3,38 M-%, n = 421), bei Grünlandstandorten bei 2,53 M-% (Spanne 0,17–6,72 M-%, n = 282). Der ROC-Anteil (Abbildung 44) liegt insbesondere bei den Ackerstandorten über die beprobten Horizonte hinweg meist nahe einem Anteil von 8–11 %. Die ROC-Anteile sind für Ackerstandorte meist über die Spanne der TOC-Gehalte hinweg stabil. Die im Mittel geringsten ROC-Anteile sind für die Ackerstandorte BDF12 (6,3 %) und BDF46 (7,0 %) zu beobachten. Für die BDF12 (Pearson-Korrelation von -0,63) und BDF23 (Pearson-Korrelation von -0,67) ist eine leicht negative Korrelation des ROC-Anteils mit dem TOC-Gehalt zu beobachten. BDF12 weist einen von 6,1 % im Ap-Horizont auf 6,9 % im Unterboden steigenden ROC-Anteil auf. Für BDF23 steigt der ROC-Anteil sogar von 9,6 % im Ap-Horizont auf im Mittel 36,5 % im Unterboden. Dieser starke Anstieg des ROC-Anteils im Unterboden konnte auch bereits im Zuge der Frischprobenahme beobachtet werden (vgl. Kapitel 3.2.3).



Als optische Orientierungshilfe sind Geraden für ROC-Anteile von 5 %, 10 % und 15 % eingezeichnet.

Abbildung 44: Scatterplots der ROC-Gehalte gegenüber den TOC-Gehalten. BDF-Standorte sind farblich hervorgehoben. Links: Ackerstandorte, rechts: Grünlandstandorte.

Für Grünlandstandorte zeigt sich eine etwas stärkere Streuung der ROC-Anteile. BDF13 weist von allen Standorten mit im Mittel 5,0 % den geringsten ROC-Anteil auf, während BDF33 mit im Mittel 16,4 % den höchsten ROC-Anteil besitzt. BDF13 und BDF30 stechen mit einer negativen Korrelation des ROC-Anteils mit dem TOC-Gehalt hervor. Für BDF13 liegt der ROC-Anteil des Ap im Mittel bei lediglich 3,6 % und steigt auf 6,8 % im Bhs-Horizont. Für BDF30 ist ein Anstieg des ROC-Anteils von 10,3 % im rAp auf 12,3 % im aM zu beobachten.

4.2.2 Mid-DRIFT-Spektroskopie

Bei der direkten Betrachtung der aufgezeichneten midDRIFTS-Spektren heben sich bereits einige Standorte hervor (Abbildung 45). Für die BDF12 und BDF13 sind zum Beispiel besonders starke Absorptionen im Amid-II-Band zu beobachten. Die BDF12, BDF13 und BDF33 zeigen vergleichsweise geringe Absorptionen zwischen 3000 cm^{-1} und 3700 cm^{-1}. In diesem Wellenzahlbereich sind verschiedene Absorptionsbänder von Tonmineralen zu finden. Die niedrige Absorption deckt sich mit den an diesen Standorten relativ geringen Tongehalten (bezogen auf < 1 m Tiefe).

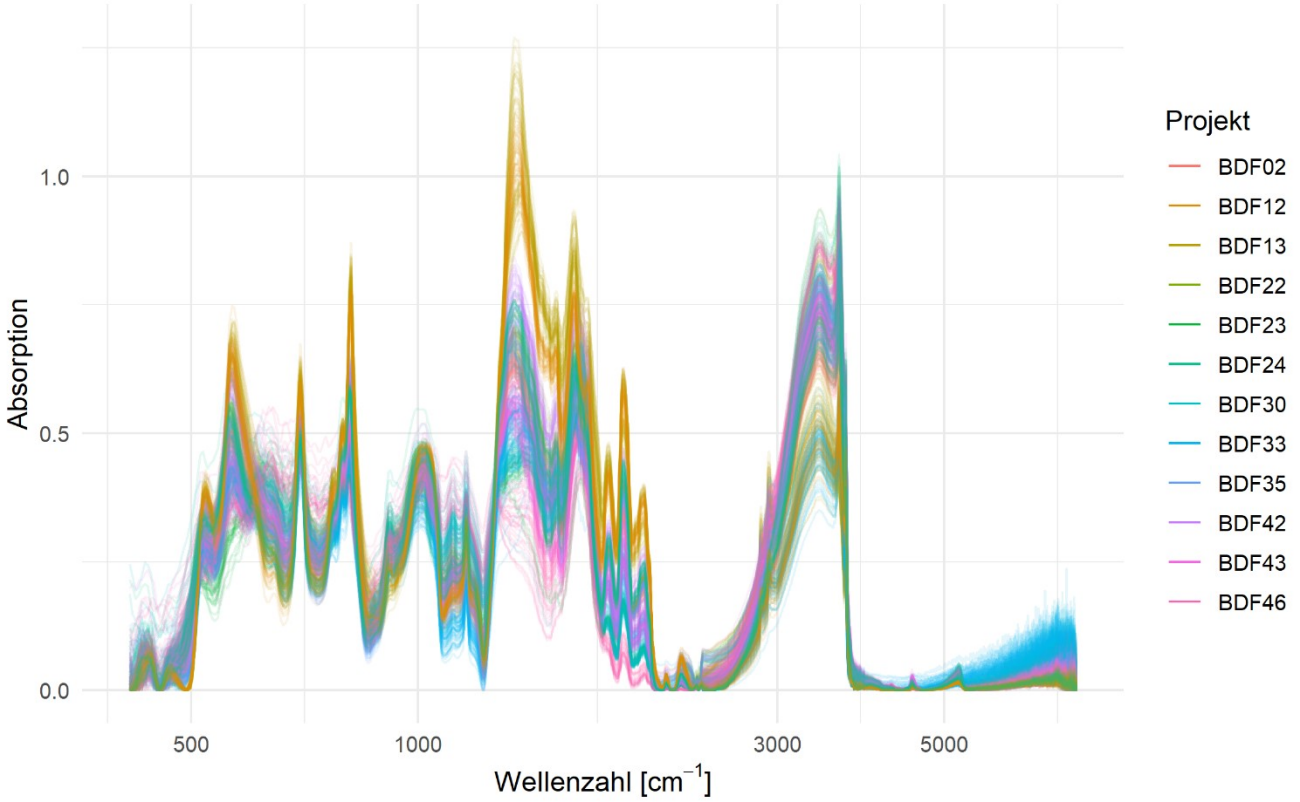
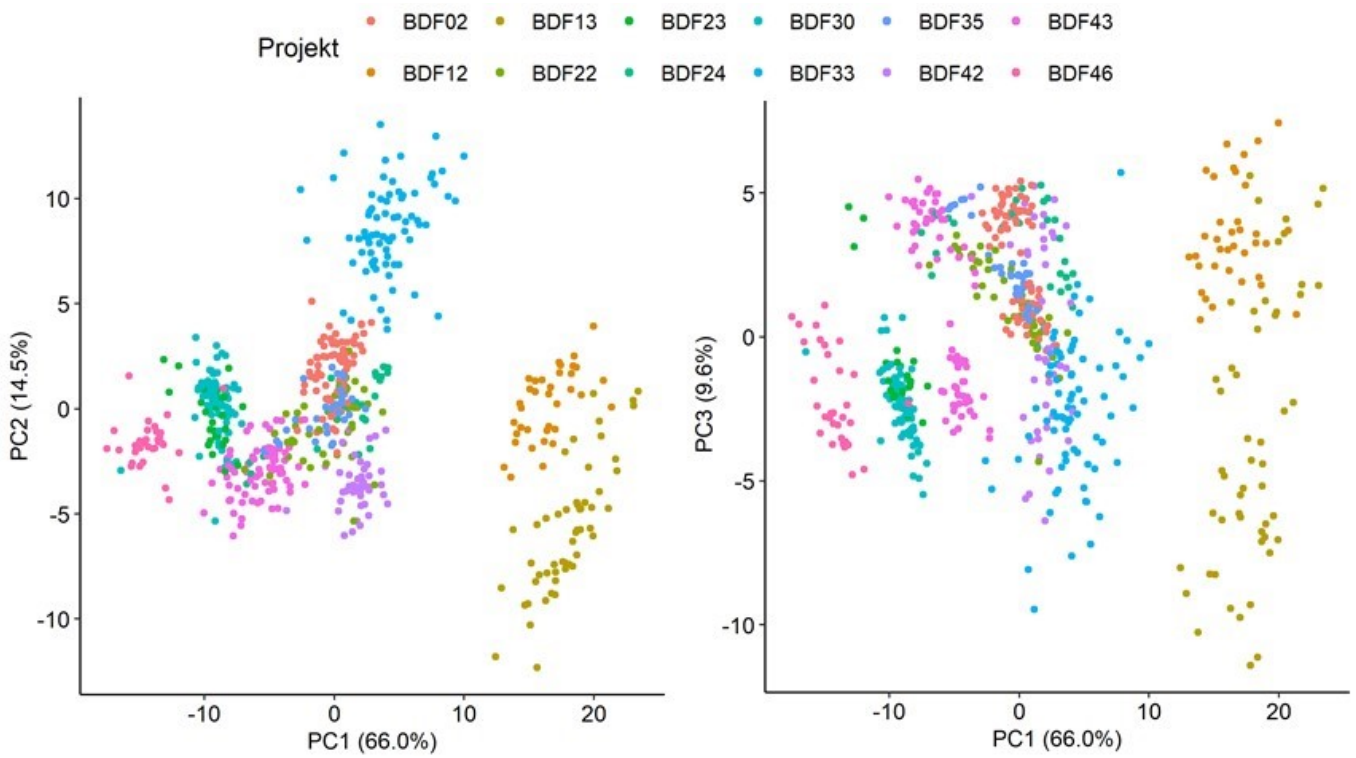


Abbildung 45: Basislinienkorrigierte Spektren (spc_sg_bl_rs4) der für die erweiterte Analyse von Rückstellproben ausgewählten Proben mit farblicher Unterteilung nach BDF-Standorten.

Durch eine Hauptkomponentenanalyse (Abbildung 46) haben wir die Dimensionalität der spektralen Daten für einen Vergleich zwischen den Hauptkomponenten und jeweiligen Variablen durchzuführen. Hierzu wurde der Standard-Normal-Variate-korrigierte Spektraldatensatz (spc_sg_snv_rs4) verwendet. Die ersten drei Komponenten besitzen einen kumulativen Erklärgehalt von 90,1 %. Für die ersten drei Komponenten wurde eine Spearman-Korrelationsmatrix mit ausgewählten Bodeneigenschaften erzeugt (Abbildung 47). Die Komponente PC1 korreliert dabei vor allem mit mineralischen Eigenschaften der Böden wie dem Tongehalt (-0,78), dem Schluffgehalt (-0,63) und dem Sandgehalt (+0,67) sowie Gesamt-Eisen Fe_t (-0,86) oder der potentiellen Kationenaustauschkapazität (-0,66). Entsprechend finden sich die BDF12 und BDF13 auch in einem deutlich separierten Cluster wieder. PC2 bildet die Varianz

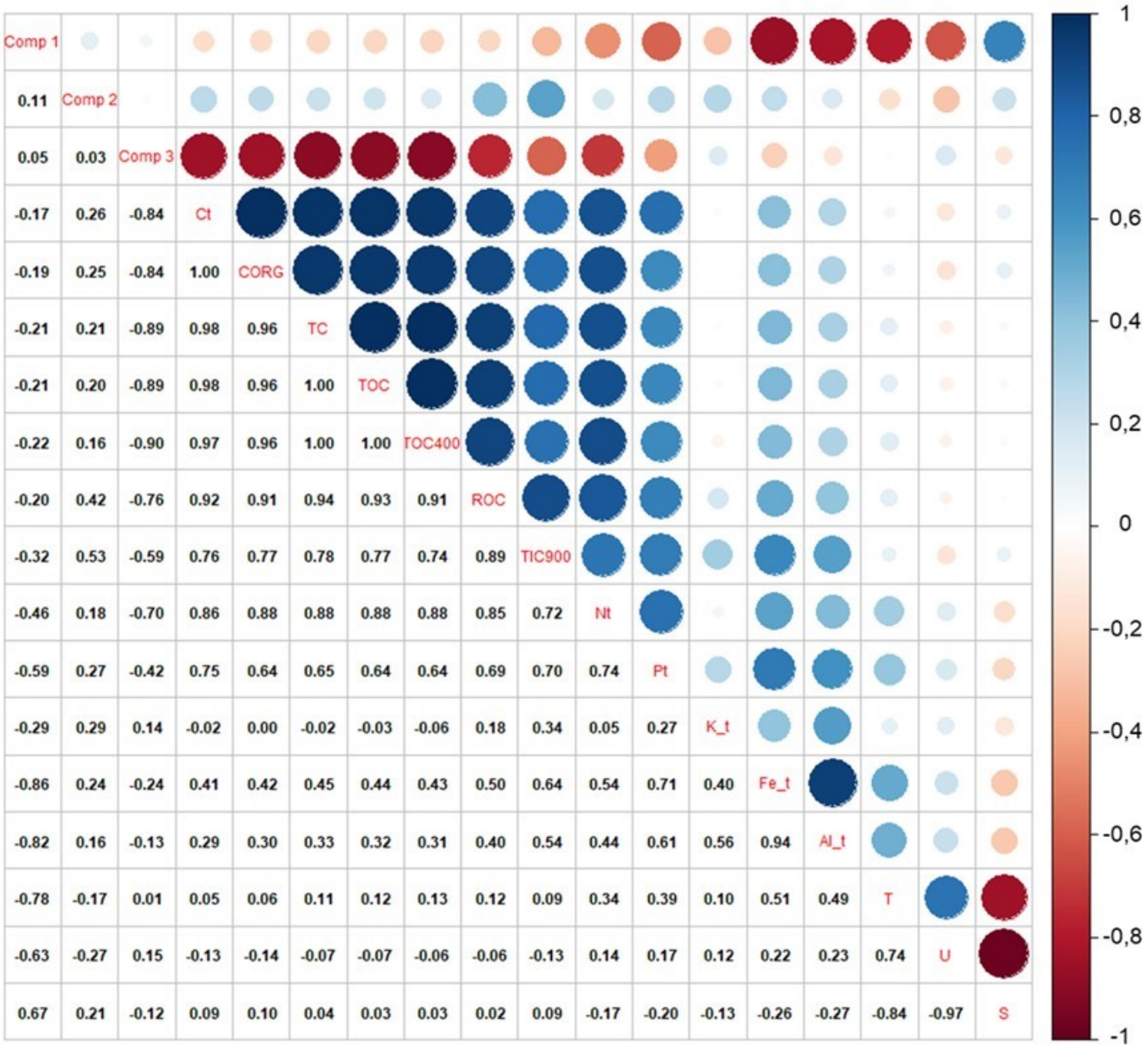
verschiedener Einflüsse ab und zeigt für die meisten betrachteten Variablen nur eine schwache Korrelation. Hervorzuheben sind hier jedoch die ROC-Gehalte (+0,42), TIC_{900}-Gehalte (+0,53) und insbesondere der ROC-Anteil (+0,71). Als Standort mit den höchsten ROC-Anteilen am TOC in der Probenauswahl hebt sich BDF33 entsprechend in der PC2 deutlich von den restlichen Standorten ab. Die Komponente PC3 bildet vor allem organische Einflüsse ab. Eine hohe Korrelation kann für PC3 mit TOC_{400} (-0,90), TOC (-0,89), TC (-0,89), aber auch ROC (-0,76) und Nt (-0,70) beobachtet werden.



Farblich nach BDF-Standorten unterteilt. Links: PC1 vs. PC2, rechts: PC1 vs. PC3.

Abbildung 46: Spektren dargestellt im Hauptkomponentenraum nach Hauptkomponentenanalyse der Standard-Normal-Variate-korrigierten (spc_sg_snv_rs4) Spektren.

Für die Vorhersage der Kohlenstofffraktionen aus den midDRIFTS-Spektren haben wir uns im Rahmen dieses Kapitels auf die in Kapitel 2.3 beschriebenen Cubist-Modelle beschränkt, die für die Standard-Normal-Variate-korrigierten Spektren mit log(1+p)-transformierten Zielvariablen kalibriert wurden. Grund hierfür ist, dass sich diese Kombination als eine der robustesten zeigte und wir uns in diesem Kapitel auf die Anwendung der Spektren für Vorhersagen beschränken wollen, anstatt die Performance einzelner Modellvarianten untereinander zu vergleichen.

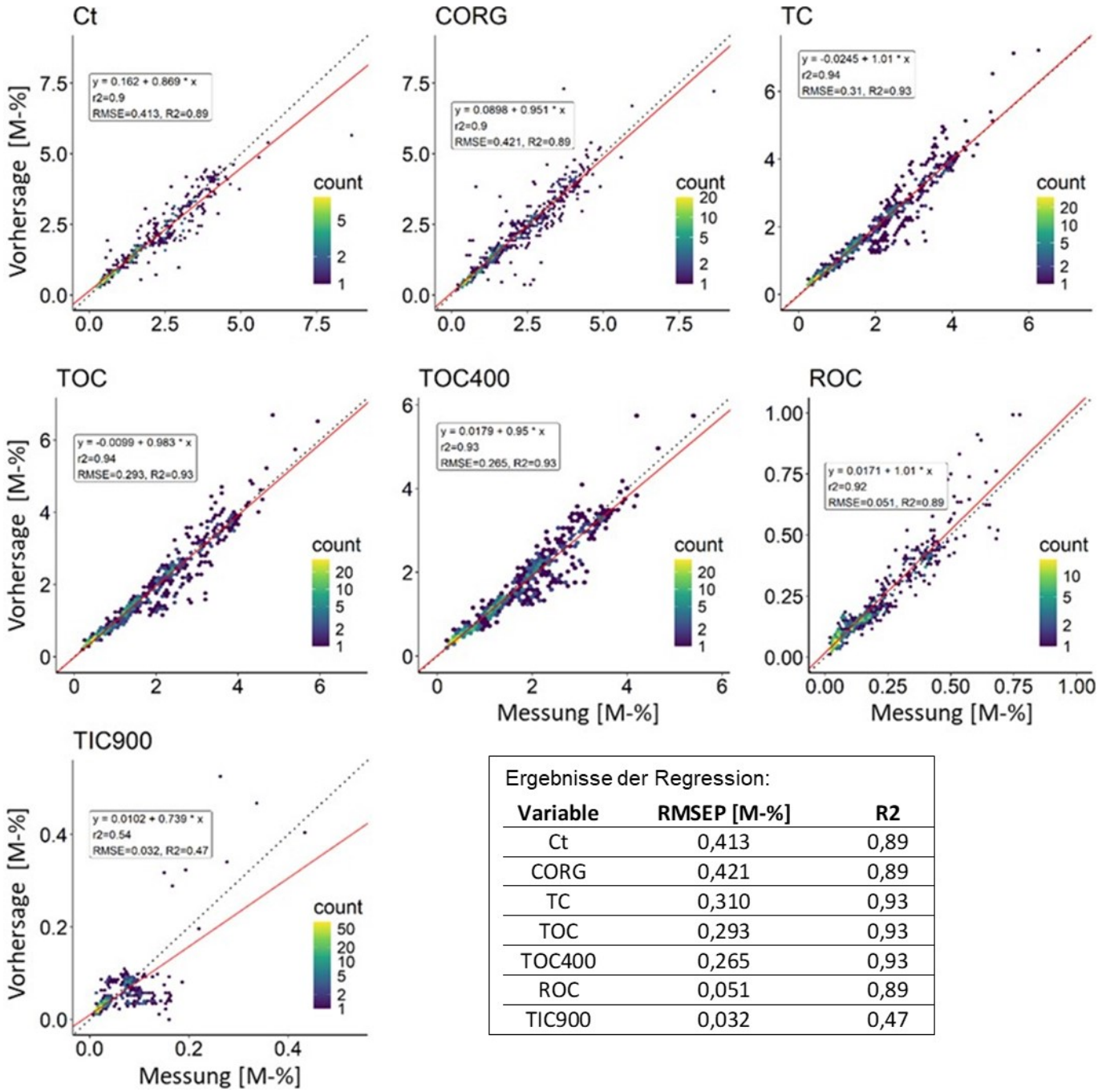


Hohe positive Korrelationen sind blau, hohe negative Korrelationen rot hervorgehoben.

Abbildung 47: Spearman-Rangkorrelationsmatrix der ersten drei Komponenten (Zeile und Spalte 1-3) der Hauptkomponenten-analyse mit den Kohlenstofffraktionen und ausgewählten weiteren Variablen.

Mit Ausnahme von TIC_{900} liefern die Modellvorhersagen genaue Vorhersagen für die verschiedenen Kohlenstofffraktionen (Abbildung 48). Die genauesten Vorhersagen konnten für TOC, TC und TOC_{400} mit einem Lin's CCC (siehe Gleichung (6)) von 0,97 (RMSE = 0,29 M-%, 0,31 M-% und 0,27 M-%) berechnet werden. Die Vorhersagen für C_{ORG} und ROC sind mit einem Lin's CCC von 0,95 (RMSE = 0,42 M-% und 0,051 M-%) und für Ct mit einem Lin's CCC von 0,94 (RMSE = 0,21) ebenfalls als sehr genau zu bewerten. Für TIC_{900} können dagegen noch keine robusten Vorhersagen getroffen werden. Hier liegt der Lin's CCC bei 0,74 (RMSE = 0,032 M-%).

Für C_{ORG} traten analog zum Vergleich von TOC mit C_{ORG} (vgl. 4.2.1) vereinzelt stärkere Ausreißer auf. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Ausreißer durch Fehler außerhalb der eigentlichen Analyse entstanden sind. Mögliche Ursachen sind unter anderem eine fehlerhafte Probenzuordnung oder sehr heterogenes Probenmaterial.



Ergebnisse der Regression:

Variable	RMSEP [M-%]	R2
Ct	0,413	0,89
CORG	0,421	0,89
TC	0,310	0,93
TOC	0,293	0,93
TOC400	0,265	0,93
ROC	0,051	0,89
TIC900	0,032	0,47

Die rote Linie visualisiert die lineare Regression der Vorhersagen gegenüber den Messwerten. Aus der Regressionsgleichung lassen sich Anstieg und Bias ablesen. Rechts unten sind die Ergebnisse der Regression zusammengefasst: RMSEP – Fehler der Vorhersagen gegenüber den Messwerten, R2 – Bestimmtheitsmaß.

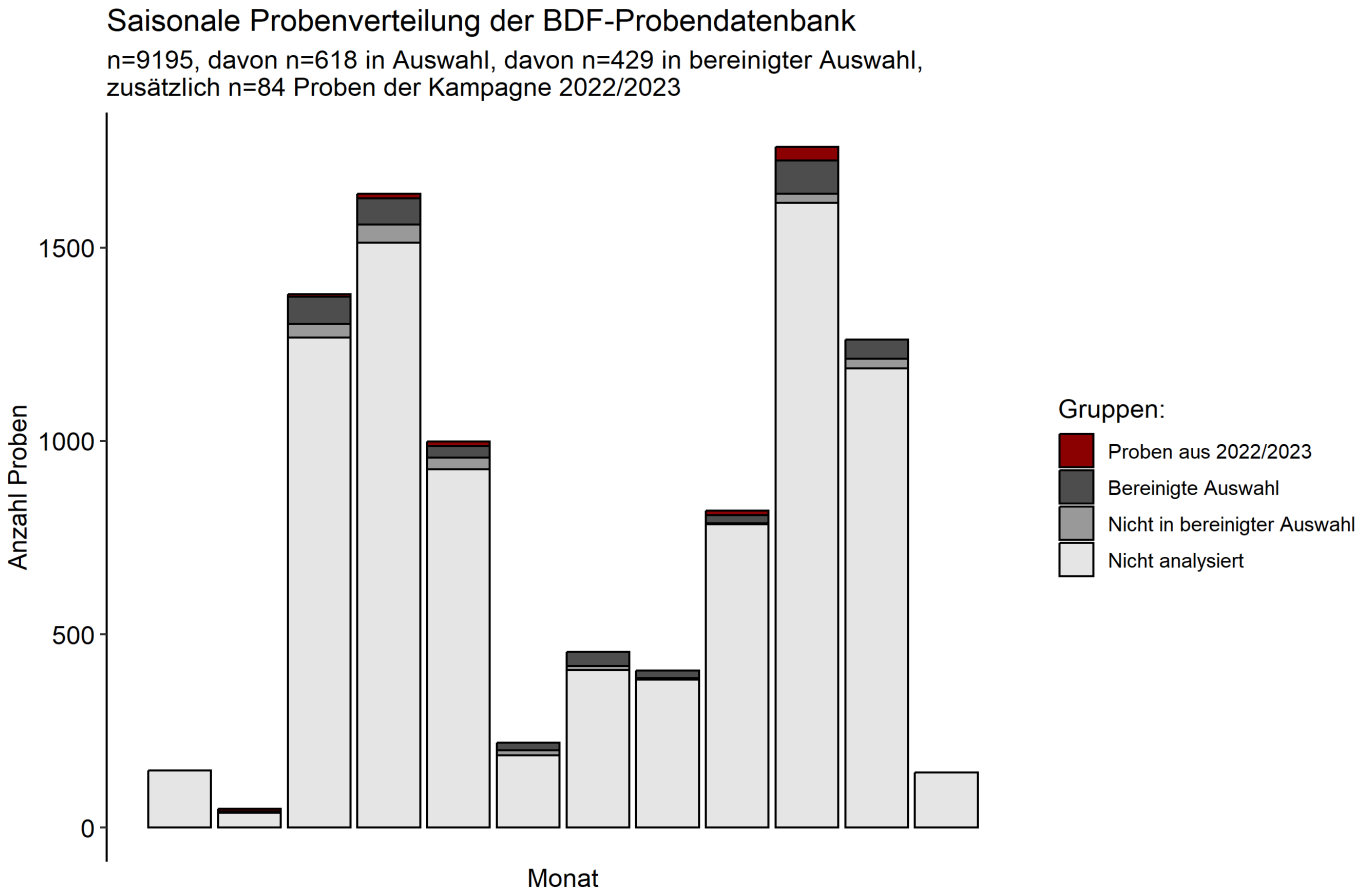
Abbildung 48: Modellvorhersagen (cubist_spc_sg_snv-log1p… Modelle) gegenüber Messwerten für Kohlenstofffraktionen und Gesamtkohlenstoffgehalten.

Für TC, TOC und TOC_{400} ist zwischen ca. 2 M-% und 3 M-% ein Bereich zu beobachten, in dem es für einen Teil der Daten zu einer deutlicheren Unterschätzung der Messwerte kommt. Diese unterschätzten Werte sind auf Proben aus dem Ap-Horizont der BDF13 zurückzuführen. Hier könnte argumentiert werden, dass die genutzten Modelle die Variabilität für diesen Standort noch nicht vollständig abbilden können. Bei der BDF13 handelt es sich um einen Gley-Podsol. Der Ap-Horizont (bei der Erstaufnahme in Ah und rAp differenziert) liegt auf einem deutlich sauergebleichten Ae-Horizont.

4.2.3 Trendanalyse

4.2.3.1 Allgemeine zeitliche und saisonale Verteilung der BDF-Probenahmen

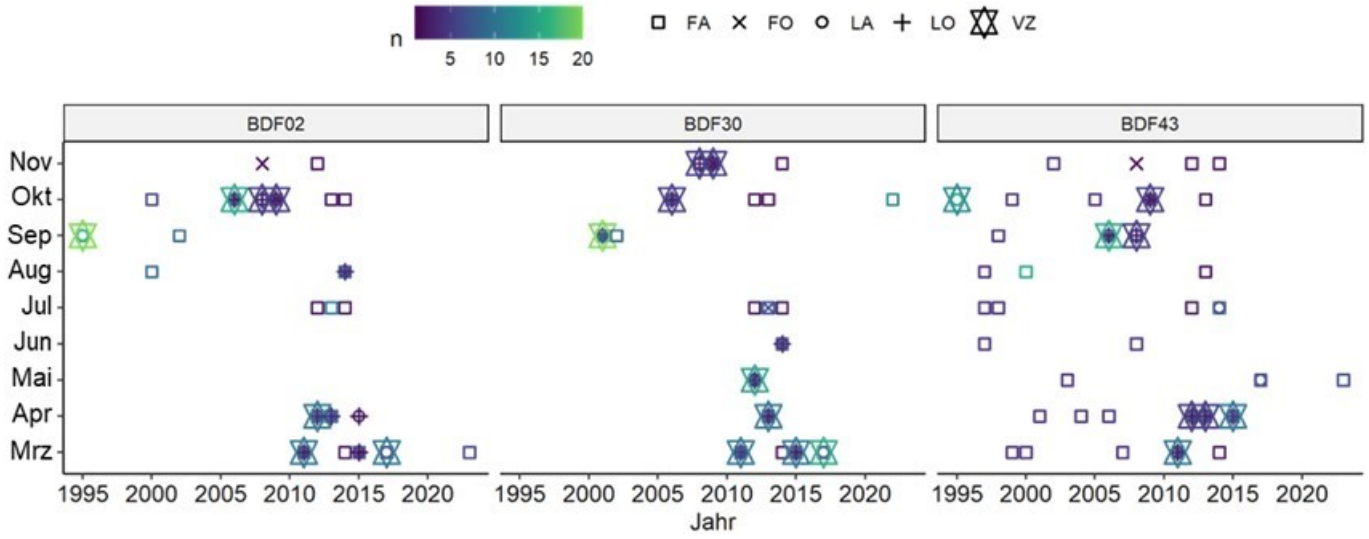
Die Probenahmezeitpunkte liegen verständlicherweise weder gleichmäßig über das Jahr verteilt noch in festen Zeitfenstern (Abbildung 49). Um die Flächen außerhalb der Hauptvegetationsphasen, mit Rücksicht auf die landwirtschaftliche Bodenbearbeitung und zu geeigneten Witterungen zu beproben, wurde der Großteil der Proben im Frühjahr (März bis Mai) oder Herbst (September bis November) gewonnen.



Gezeigt sind alle Datenpunkte der BDF-Datenbank, die analysierte Probenauswahl sowie die bereinigte Auswahl. Zusätzlich sind die Probenahmezeitpunkte der Kampagne 2022/2023 für die analysierten Proben dargestellt.

Abbildung 49: Saisonale Verteilung der Probenahmezeitpunkte im BDF-Programm.

Allgemein lassen sich die BDF-Beprobungen hinsichtlich der saisonalen Beprobungszeitpunkte in drei Phasen untergliedern (Abbildung 50). Vor 2011 wurde der überwiegende Teil der Probenahmen im Herbst durchgeführt. An einigen Standorten (BDF12, BDF23, BDF24, BDF33, BDF35 und BDF43) sind aber auch deutlich engmaschigere Beprobungen sowohl im Herbst als auch im Frühjahr zu beobachten (siehe beispielhaft für BDF43 in Abbildung 50). Im Zeitraum 2012 bis 2014 fand eine Phase intensiver Beprobung statt. Hier wurden im Rahmen eines Projektes an allen aktiven BDF-Standorten im Frühjahr, Sommer und Herbst flächenhaft (FA) beprobt. Zusätzlich fanden auf ausgewählten BDF-Flächen (BDF02, BDF27, BDF30, BDF33, BDF43) jährliche Schurfbeprobungen (LA) statt. Seit 2015 finden Beprobungen überwiegend im Frühjahr statt. Die Probenahmeintervalle wurden auf fünf- bis sechsjährige Intervalle reduziert. Die letzte vollständig abgeschlossene (in der BDF-Datenbank verfügbare) Probenahmekampagne fand 2016/2017 statt. Proben der aktuellen Kampagne 2022/2023 befinden sich derzeit noch in der Analyse und sind folglich noch nicht in der BDF-Datenbank eingepflegt.



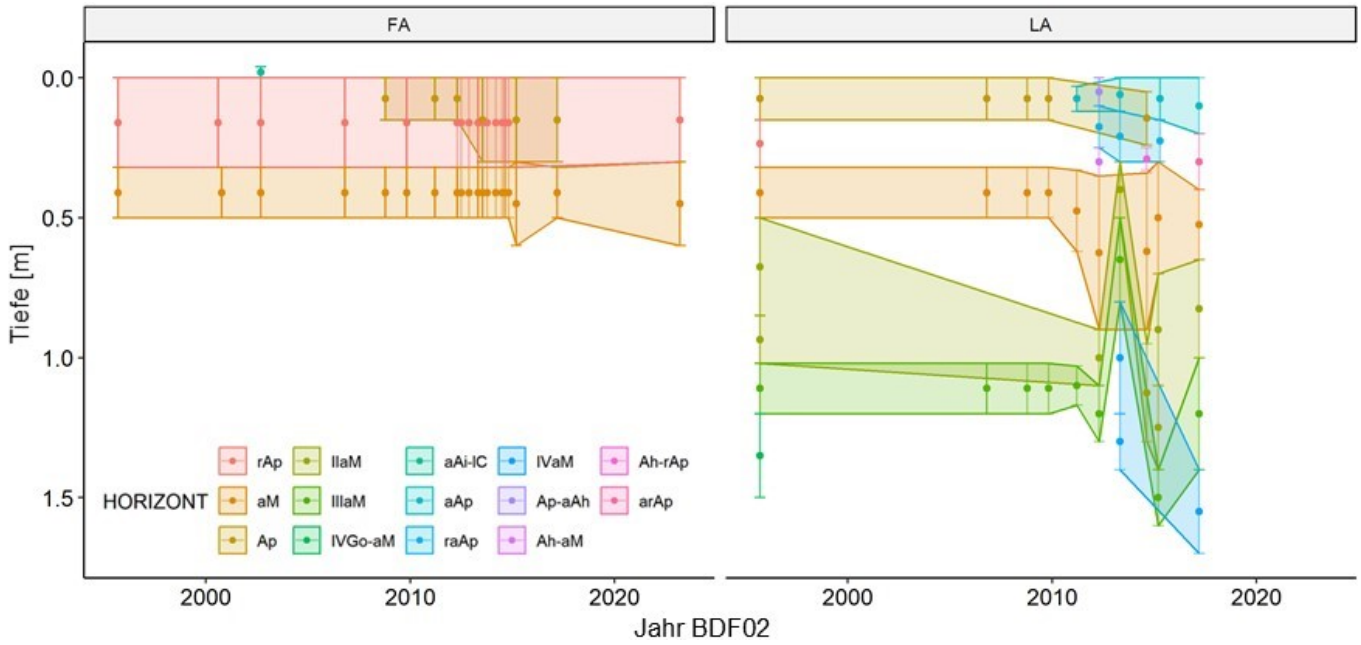
Die Farbskala gibt die Gesamt-Probenanzahl (alle Datenpunkte der BDF-Datenbank) über alle Horizonte an. FA und FO: flächenhafte Probenahme (per Bohrstock oder Klein-Schurf), LA und LO: Schurfproben, VZ: Stechzylinderproben.

Abbildung 50: Saisonale Verteilung der Probenahmezeitpunkte über den gesamten Beprobungszeitraum für ausgewählte BDF getrennt nach Beprobungsart.

4.2.3.2 Horizontansprachen und Beprobungstiefen

Bei der explorierenden Analyse der ausgewählten Rückstellproben zeigten sich teils erhebliche Unterschiede der Beprobungstiefe und der Ansprache einzelner Horizonte. Besonders große Unterschiede konnten zwischen Schurfproben (LA) und flächenhaften Proben (FA) festgestellt werden. Beispielhaft in Abbildung 51 dargestellt und im Folgenden kurz erläutert ist dies für alle in der BDF-Datenbank vorhandenen LA- und FA-Proben der BDF02:

Für FA-Proben ist eine größtenteils einheitliche Horizontunterteilung mit vergleichsweise einheitlichen Beprobungstiefen zu beobachten. Dennoch weichen die Beprobungstiefen vereinzelt ab (z.B. tiefere Beprobung des aM in 2015). Ab 2008 wird ein Ap-Horizont wechselweise mit einem rAp-Horizont in variablen Tiefen beprobt.



Dargestellt sind alle in der BDF-Datenbank verfügbaren Proben.

Abbildung 51: Unterschiedliche Ansprache und Beprobungstiefe einzelner Horizonte für flächenhafte Proben (FA, links) und Schurfproben (LA, rechts) für die BDF02.

Für die Schurfbeprobung zeigt sich eine differenzierte aber deutlich variablere Beprobung und Ansprache. Im Oberboden wird bei der Erstaufnahme in Ap und rAp untergliedert. Während der Ap bei sukzessiven Beprobungen weiter berücksichtigt wird, wurde der rAp nicht weiter beprobt. Ab 2011 wurden den Horizonten des Oberbodens bei der Schurfbeprobung außerdem eine Auendynamik zugeschrieben (aAp, raAp beziehungsweise arAp). Im Unterboden werden bis zu 4 geologische Schichten des aM beprobt, die jedoch zum Teil extrem variabel angesprochen werden.

Während diese horizontbezogene Ansprache im Feld durchaus plausibel ist, erschweren sie die Datenkohärenz in Bezug auf vertikale Elementverteilungen und zeitliche Gehaltsänderungen erheblich. Auch ein Verschmelzen von Analysedaten der flächenhaften Beprobung mit Daten der Schurfbeprobung ist so kaum ohne erhebliche Annahmen und Unschärfe möglich. Zusätzlich können die schwankenden Beprobungstiefen zu drastisch unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten der einzelnen angesprochenen Horizonte führen. Entsprechend werden durch die variable und horizontbezogene Beprobung die maschinelle Verarbeitbarkeit und die inhaltliche Bewertbarkeit eingeschränkt. Diese Problematik wurde bereits in vorangegangenen Studien angesprochen (z.B. GRÜNWALD et al., 2021).

Perspektivisch bietet ein Wechsel auf eine strikt tiefenbezogene Beprobung klare Vorteile. Einheitliche Beprobungssegmente würden den direkten Vergleich einzelner Tiefenstufen über den gesamten Untersuchungszeitraum erleichtern und den Vergleich zwischen unterschiedlichen Standorten vereinfachen. Eine Zuordnung der einzelnen Tiefensegmente zu den angesprochenen Horizonten ist auch weiterhin möglich. Lediglich an Horizontübergängen könnte es zu Unschärfen oder einer Doppelbenennung kommen, der mit einer entsprechend engmaschigen Beprobung begegnet werden kann. Sollte stattdessen an einer horizontbasierten Beprobung festgehalten werden, wäre es auf jeden Fall ratsam, Profile vollständig zu beproben.

Um dennoch einen Vergleich über die Probenahmezeiträume der einzelnen BDF-Standorte zu ermöglichen, sind verschiedene Ansätze denkbar. Ein Ansatz ist die Probenauswahl für die Zeitreihenanalyse lediglich auf einheitlich beprobte Horizonte einzugrenzen. Es werden Proben entfernt, deren Beprobungstiefe nicht in einen definierten Toleranzbereich fallen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass tatsächlich beprobte Tiefenstufen und einzelne Wiederholungsproben einer Probenahme erhalten bleiben. Da Daten nicht aggregiert werden, spielt die Form der Daten (numerisch oder diskret) hier auch keine Rolle. Nachteil des Ansatzes ist, dass unter Umständen ein erheblicher Teil der Daten verworfen werden muss.

Ein alternativer Ansatz ist eine tiefenbezogene, anteilige Aggregierung der Horizonte zu Tiefenstufen (Abbildung 52), ähnlich wie auch von SCHERER und KREHER (2025) zur Datenhomogenisierung verwendet. Grundsätzlich werden bei diesem Ansatz künstliche Tiefenstufen mit einer dem kleinsten gemeinsamen Nenner entsprechenden Auflösung aus den Horizontdaten erzeugt. Diese künstlichen Tiefenstufen enthalten die jeweils für den gesamten Horizont gültigen Informationen, welche anschließend anteilig zu gewünschten Tiefenstufen aggregiert werden können. Ein großer Vorteil ist hierbei, dass keine Datenpunkte (Horizonte) verloren gehen. Durch das anteilige Mitteln der horizontbezogenen Daten kann es jedoch zur systematischen Unter- oder Überschätzung von Gehalten der einzelnen Tiefenstufen kommen, insbesondere wenn einzelne Horizonte in einer Tiefenstufe nur geringfügig erfasst sind. Grundsätzlich ist dieser Ansatz sehr gut für numerische Daten (z.B. Elementgehalte) umsetzbar. Problematischer zeigt sich hier jedoch die Homogenisierung diskreter Daten.

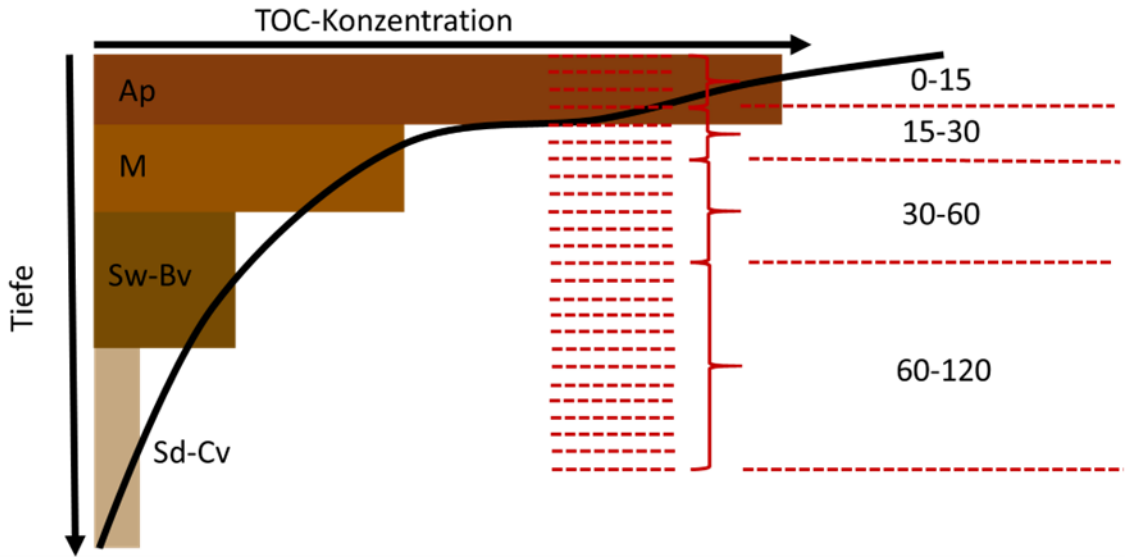


Abbildung 52: Schematische Darstellung einer Verschneidung horizontbezogener Daten zu tiefenstufen-bezogenen Daten.

Für die Zeitreihenanalyse wurde hier zunächst Ansatz 1 gewählt. Hierzu wurden Proben, die um mehr als 5 cm von der üblichen (Median) Probenahmetiefenoberkante und -unterkante abweichen für die Zeitreihenanalyse nicht berücksichtigt. Für einige Horizonte befinden sich außerdem nur eine geringe Anzahl von Proben in der Auswahl. Da in diesen Fällen keine sinnvolle zeitliche Analyse der Gehaltsänderungen möglich wäre, wurden nur Horizonte mit mehr als 5 Datenpunkten weiter betrachtet.

Für die erweiterte Analyse von Rückstellproben wurden ursprünglich nur FA-Proben ausgewählt, welche durch die in Kapitel 3 analysierten Proben ergänzt wurden. Aufgrund der gewählten Kriterien für die weitere Betrachtung in der Zeitreihenanalyse werden diese jedoch zum überwiegenden Teil wieder aus der Auswahl gefiltert. Beispielhaft ist dies wieder anhand der BDF02 dargestellt (Abbildung 53). Die Anzahl an verfügbaren Proben in der BDF-Datenbank, der re-analysierten Auswahl und der bereinigten Auswahl ist in Tabelle 8 zusammengefasst.

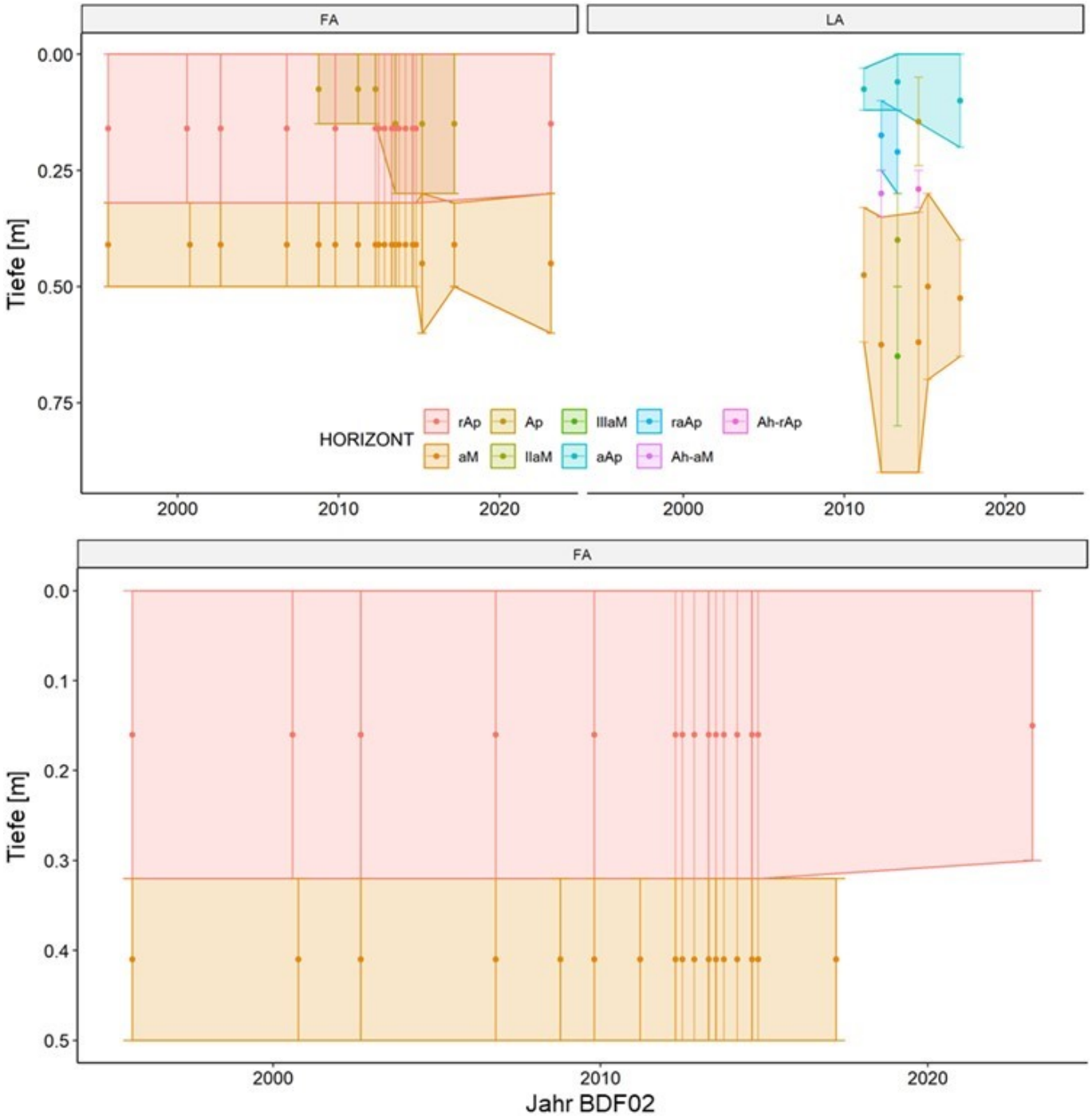


Abbildung 53: Verfügbare Datenpunkte (re-analysierte Proben) für die Zeitreihenanalyse der BDF02 für flächenhafte Proben (FA, oben links) und Schurfproben (LA, oben rechts). Unten: Davon Horizonte mit einheitlicher Beprobungstiefe (Ober- und Unterkante innerhalb ± 10 cm der Mediantiefen) sowie mit mindestens fünf Datenpunkten.

Tabelle 8: Probenverfügbarkeit in der BDF-Datenbank, in dieser Studie analysierte Proben und für eine Zeitreihenanalyse sinnvoll nutzbare Datenpunkte

BDF	Proben insgesamt in BDF-Datenbank (LA, FA)	Davon Proben in dieser Studie analysiert (Horizonte)	Davon Proben mit einheitlicher Beprobungstiefe	Davon Proben mit mindestens 5 Datenpunkten pro Horizont (Horizonte)
BDF02	240	97 (9)	71	62 (2)
BDF12	110	36 (2)	30	24 (1)
BDF13	73	44 (3)	44	32 (2)
BDF22	94	52 (5)	42	39 (2)
BDF23	94	38 (7)	30	24 (1)
BDF24	96	38 (6)	25	18 (1)
BDF30	181	89 (10)	77	65 (2)
BDF33	228	78 (7)	70	57 (2)
BDF35	142	46 (4)	38	29 (1)
BDF42	75	40 (4)	32	30 (2)
BDF43	280	81 (5)	65	60 (2)
BDF46	66	33 (2)	27	19 (1)

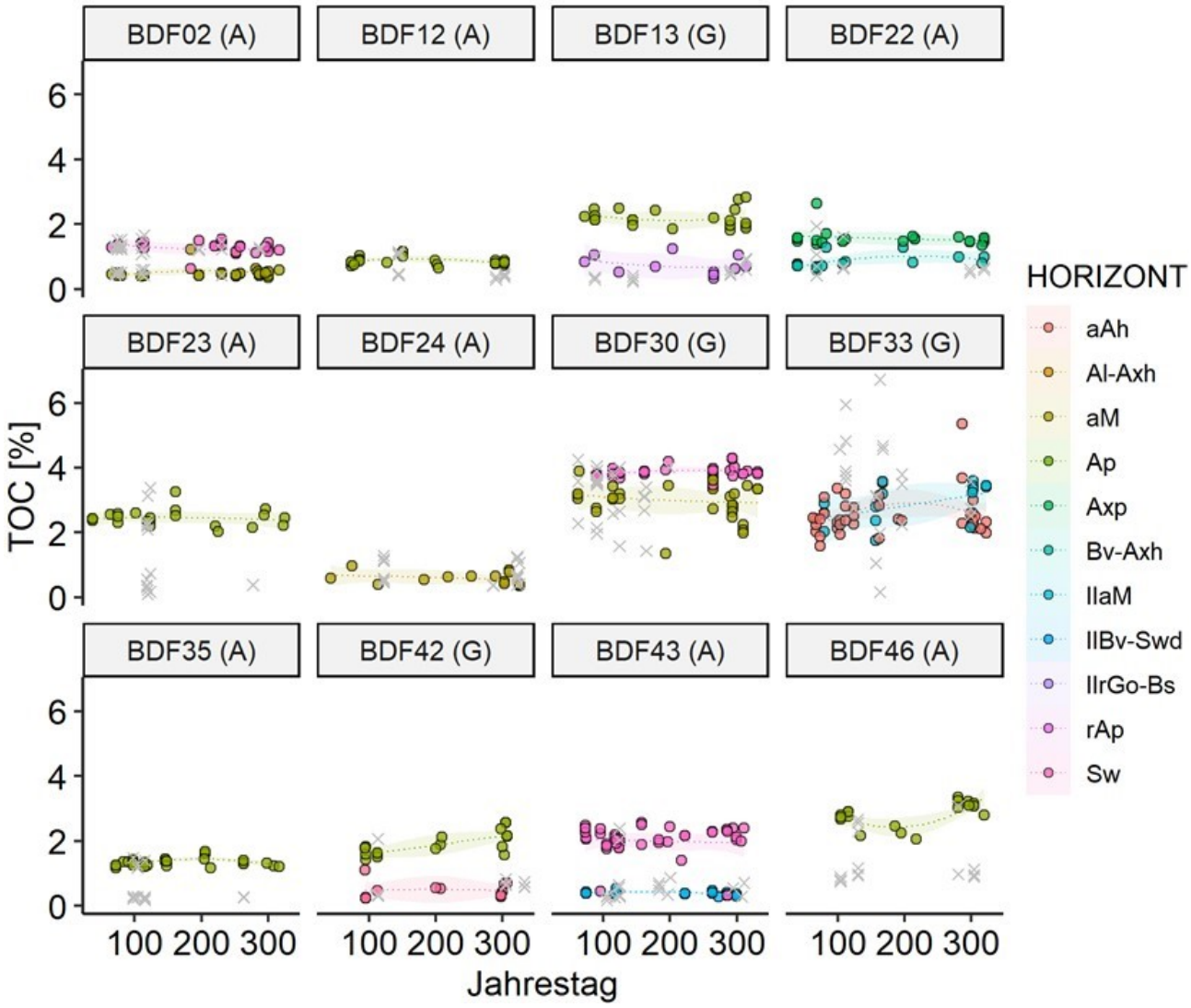
4.2.3.3 Saisonale Dynamik

Es ist eine wiederkehrende Fragestellung, inwieweit der Probenahmezeitpunkt das Monitoring der Kohlenstoffgehalte beeinflusst. Auf Agrarstandorten können die saisonalen Schwankungen besonders groß ausfallen, da es hier durch die Bewirtschaftung zu regelmäßigen Eingriffen in das Bodengefüge kommt (WUEST, 2014). Auf den beprobten Agrarstandorten konnte nach der Ernte eine deutliche Stratifizierung der Ap-Horizonte beobachtet werden (siehe Kapitel 3.2). Zu einem späteren Zeitpunkt wäre durch das Pflügen wahrscheinlich eine homogene Verteilung im Oberboden angetroffen worden.

Um potentielle saisonale Effekte zu erkennen, haben wir die TOC-Gehalte über den gesamten Untersuchungszeitraum für die re-analysierten Proben im Jahresverlauf dargestellt (Abbildung 54). Dabei ist auf den Wechsel des üblichen Beprobungszeitraums von Herbst vor 2011 auf Frühjahr ab 2011 hinzuweisen (vgl. Kapitel 4.2.3.1). Dies kann zu Artefakten durch langfristige Änderungen der TOC-Gehalte in der saisonalen Betrachtung führen. Ferner ist bei der Darstellung zum Jahrestag zu beachten, dass Punkte mit nahe beieinander liegenden x-Werten meistens aus unterschiedlichen Jahren stammen.

Für den Großteil der Standorte beziehungsweise Horizonte lassen sich keine signifikanten saisonalen Trends der TOC-Gehalte feststellen (Abbildung 54). Eine leichte Zunahme des TOC-Gehalts über das

Jahr ist bei BDF42 zu erahnen, während sich die TOC-Gehalte bei der BDF46 im Herbst deutlicher abheben. Für die Oberbodenhorizonte einiger BDF (02, 12, 42, 46) sind folglich auch nach Jahreszeiten (Feb+Mär+Apr+Mai, Jun+Jul+Aug, Sep+Okt+Nov) gruppiert statistisch signifikante Unterschiede bei der Untersuchung auf Lagegleichheit mittels Welch's-t-Tests zu beobachten. Für den rAp der BDF02 liegen die TOC-Gehalte im Frühjahr signifikant höher als im Herbst (im Mittel 1,36 M-% gegenüber 1,17 M-%) und für die BDF12 ebenfalls (0,92 M-% gegenüber 0,81 M-%). Bei BDF42 ist mit einer Zunahme der mittleren TOC-Gehalte von 1,6 M-% im Frühjahr auf 2,1 M-% im Herbst der gegenteilige Trend zu beobachten. Eine signifikante Zunahme der mittleren TOC-Gehalte vom Frühling zum Herbst hin ist ebenfalls beim Ap der BDF46 zu erkennen (von 2,7 M-% auf 3,1 M-%). Hier sind die signifikant niedrigsten Werte jedoch mit 2,3 M-% TOC im Sommer verzeichnet worden.

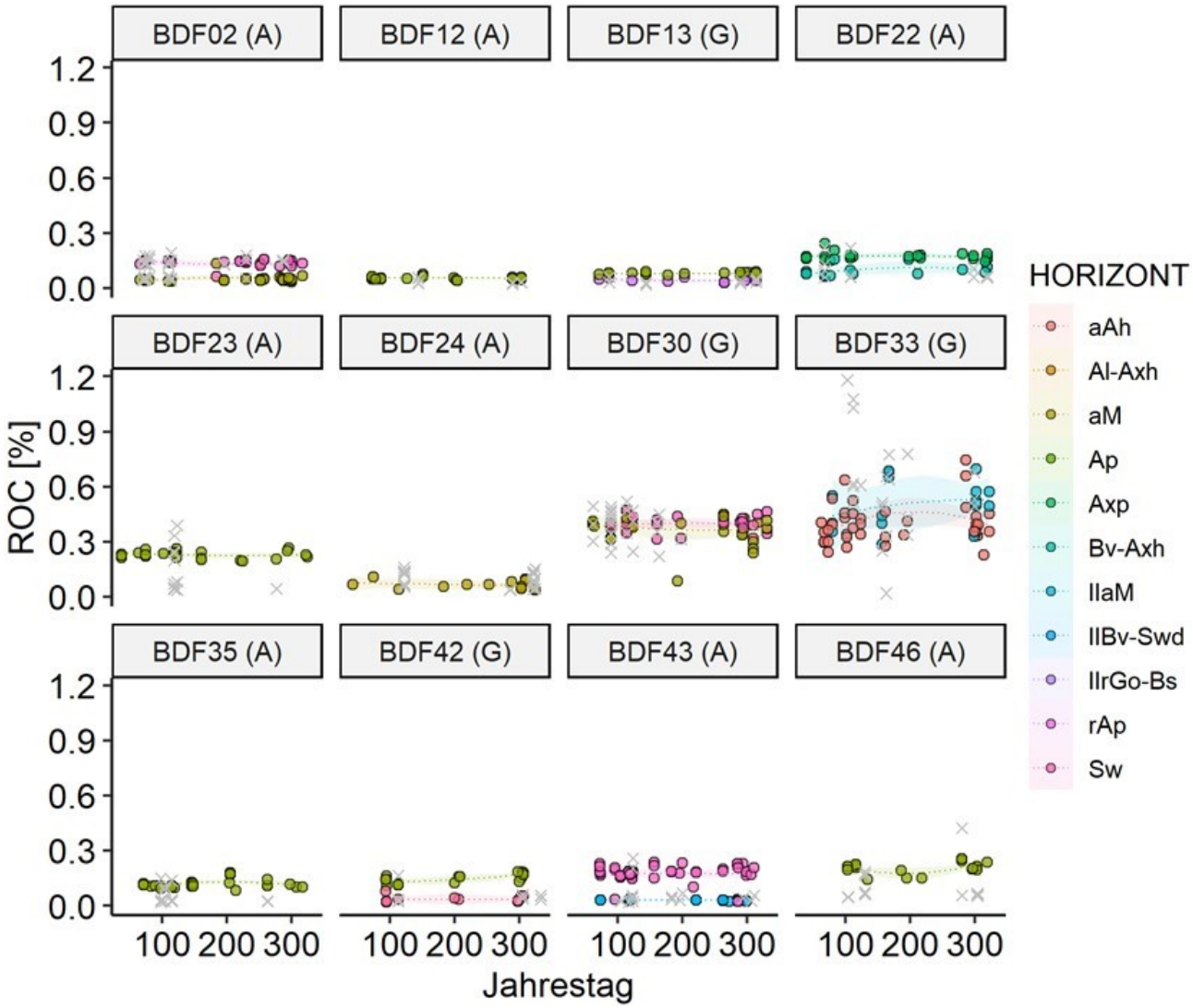


Nicht berücksichtigte Proben der BDF sind durch graue "X" dargestellt. Die Landnutzung ist durch Kürzel (A – Acker, G – Grünland) angegeben.

Abbildung 54: Saisonale Schwankungen der TOC-Gehalte der bereinigten Probenauswahl getrennt nach Standorten und Horizonten.

Bei einer analogen Betrachtung der ROC-Gehalte (Abbildung 55) zeigt sich eine signifikante Abnahme im Ap-Horizont der BDF23 von im Mittel 0,23 M-% im Frühjahr zu 0,21 M-% im Herbst sowie eine signifikante Zunahmen vom Frühjahr zum Herbst in den Ap-Horizonten der BDF42 (0,13 M-% auf 0,17 M-%) und vom Sommer zum Herbst für die BDF46 (0,16 M-% auf 0,22 M-%).

Der ROC-Anteil ist über das Jahr weitestgehend stabil. Signifikante Unterschiede sind nur für die BDF02 und BDF23 festzustellen. Für den rAp der BDF12 liegt der ROC-Anteil im Herbst im Mittel 0,6 % höher als im Frühjahr beziehungsweise 0,7 % höher als im Sommer, während für den aM-Horizont eine signifikante Zunahme von 0,5 % vom Frühjahr zum Sommer zu verzeichnen ist. Für den Ap der BDF23 liegt der mittlere ROC-Anteil im Sommer mit 8,4 % deutlich unter den mittleren Anteilen im Frühjahr und Herbst (beide 9,7 %).



Nicht berücksichtigte Proben sind durch graue "X" dargestellt. Die Landnutzung ist durch Kürzel (A – Acker, G – Grünland) angegeben.

Abbildung 55: Saisonale Schwankungen der ROC-Gehalte der bereinigten Probenauswahl getrennt nach Standorten und Horizonten.

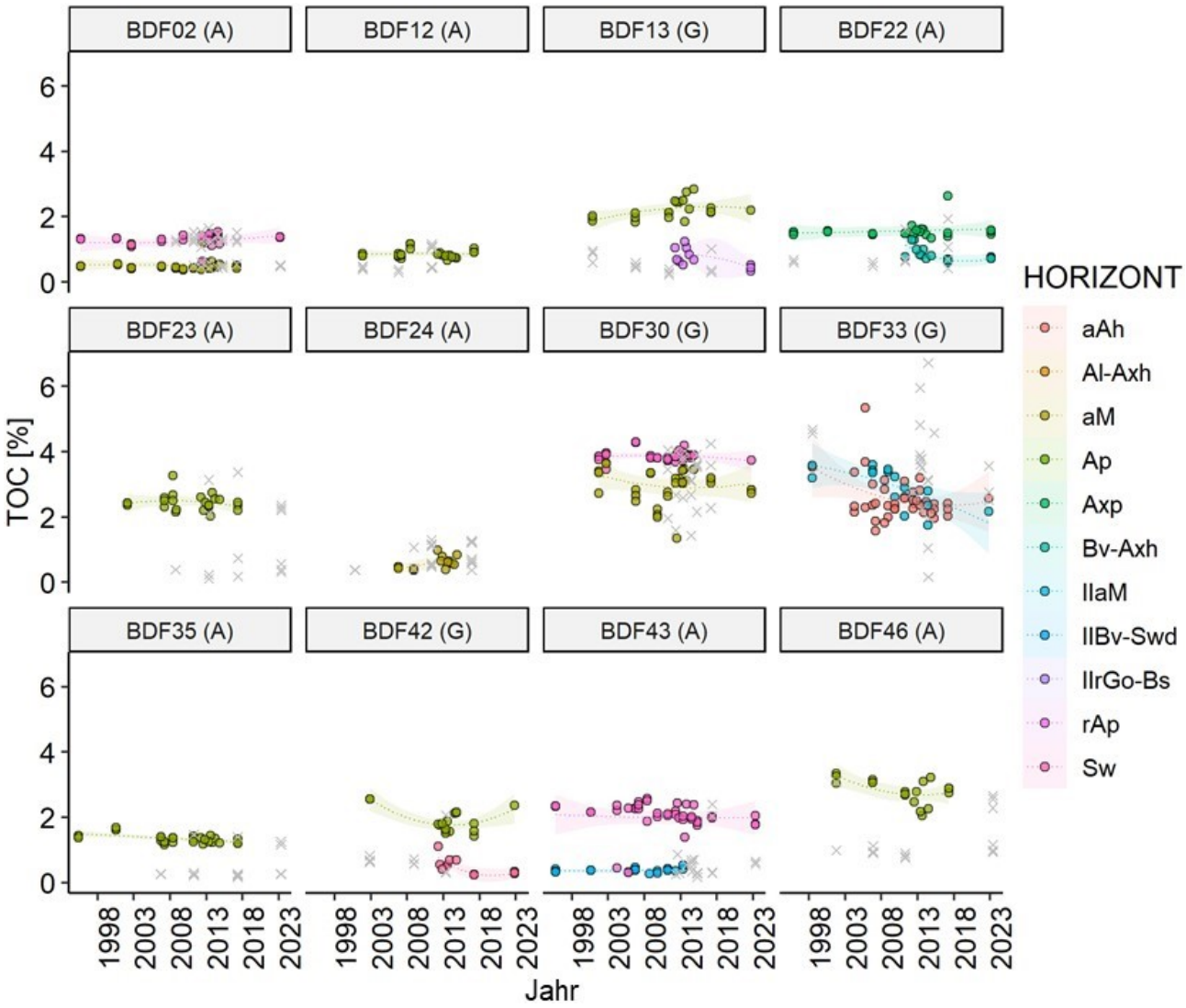
Tiefergehende statistische Analysen (Autokorrelation, wavelts, Anova) sind aufgrund der heterogenen und teilweise lückenhaften Datenlage nicht durchführbar. An dieser Stelle ist nachdrücklich anzumerken, dass es sich bei den beschriebenen Beobachtungen der saisonalen Trends auch nur um scheinbare saisonale Effekte handeln kann, die durch die unregelmäßige Beprobung und den Wechsel des Beprobungszeitraums vom Herbst auf das Frühjahr in Verbindung mit langfristigen Veränderungen der TOC-Gehalte über den Untersuchungszeitraum hervorgerufen werden konnten (vgl. Kapitel 4.2.3.1).

4.2.3.4 Zeitliche Entwicklung

Betrachtet man die TOC-Gehalte über den Untersuchungszeitraum, so sind für die meisten BDF-Standorte keine oder nur sehr geringfügige Trends über den Untersuchungszeitraum festzustellen (Abbildung 56). Für BDF33, BDF42 und BDF46 sind schwach abnehmende Trends zu beobachten, während für die BDF13 eine Abnahme im IIrGo-Bs und eine leichte Zunahme im Ap zu erahnen ist.

Bei der BDF13 liegen die TOC-Gehalte des Ap-Horizontes für die von der Erstaufnahme im Jahr 2000 stammenden Proben bei durchschnittlich 1,9 M-%. Für die letzte Kampagne in 2022 wurde dagegen ein durchschnittlicher Gehalt von 2,2 M-% gemessen. Der IIrGo-Bs Horizont verzeichnet dahingegen eine Abnahme von 0,5–1,2 M-% in den Jahren 2012 bis 2014 auf 0,4 M-% im Jahr 2022.

Für die BDF33 liegt der mittlere TOC-Gehalte für Proben der Erstaufnahme im Jahr 1998 bei 3,5 M-% im aAh und 3,4 M-% im IIaM-Horizont. Für den aAh ist hier eine Abnahme auf im Mittel 2,6 M-% und für den IIaM eine Abnahme auf 2,2 M-% für Proben der jüngsten betrachteten Proben aus der Kampagne 2022 zu beobachten. Für BDF42 lag der mittlere TOC-Gehalt des Ap-Horizontes der aus der Erstaufnahme stammenden Proben bei 2,6 M-% und nahm auf 1,6 M-% während der Beprobung im Jahr 2017 ab. Für die Proben der letzten Kampagne 2022/23 wurden dagegen wieder höhere TOC-Gehalte von 3,4 M-% gemessen. Hier könnte durchaus für einen saisonalen Einfluss argumentiert werden (vgl. Abbildung 54), da auch historisch für im Herbst gewonnene Proben höhere TOC-Gehalte gemessen wurden (durchschnittlich 2,2 M-%) als im Frühjahr und Sommer (durchschnittlich 1,7 M-%). Für den Ap-Horizont der BDF46 lag der mittlere TOC-Gehalt der aus der Erstaufnahme stammenden Proben bei 3,2 M-% und fiel auf 2,8 M-% für die Proben der Kampagne 2017. Insbesondere für die Grünlandstandorte BDF13, BDF30 und BDF33, aber auch bei einigen Ackerstandorten wie BDF23 oder BDF46 zeigt sich aber eine erhebliche Streuung der Werte. Zumindest teilweise kann dies auch mit den schwankenden Beprobungsterminen an diesen Standorten begründet werden.

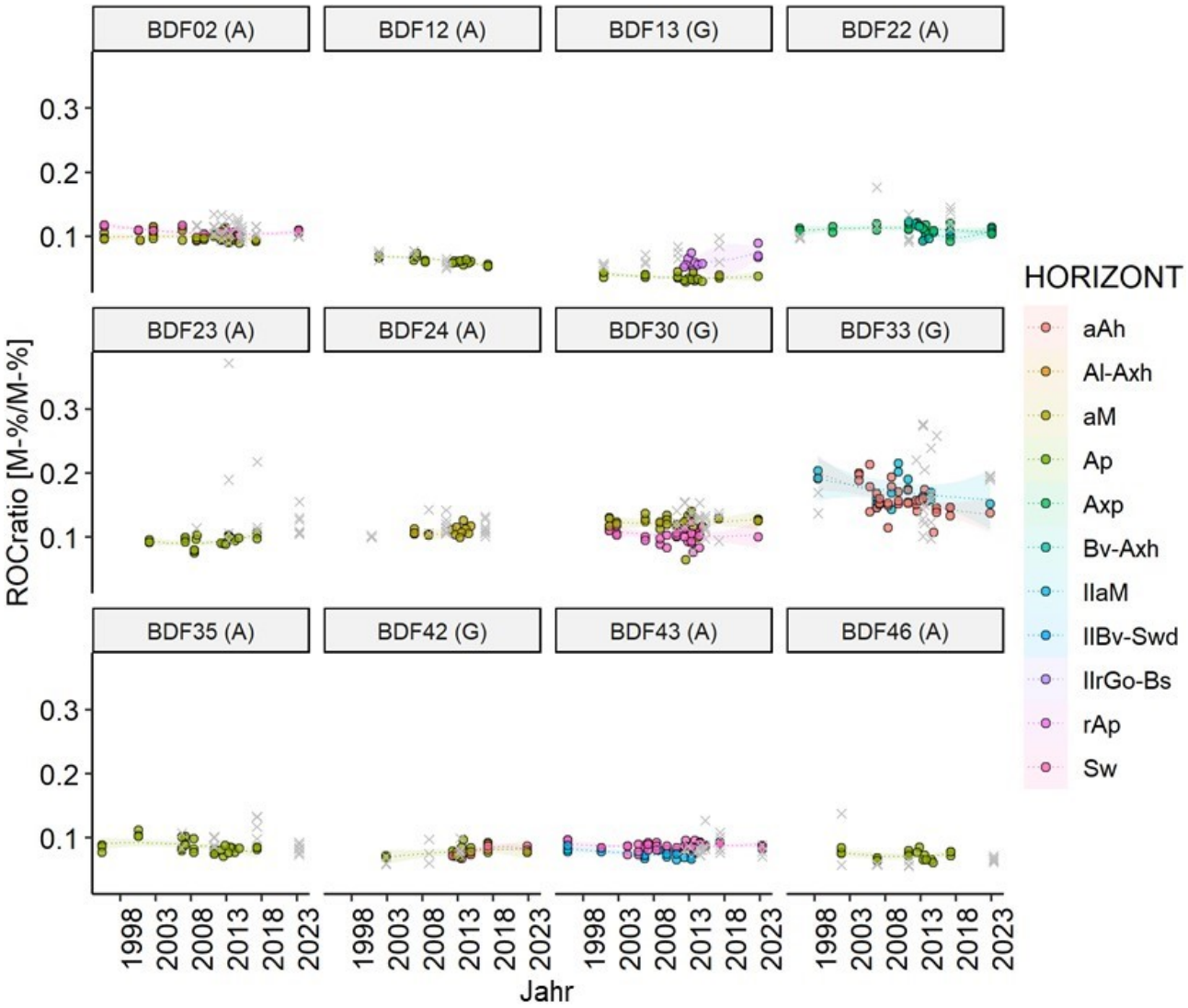


Nicht berücksichtigte Proben sind durch graues "X" dargestellt. Die Landnutzung ist durch Kürzel (A – Acker, G – Grünland) angegeben.

Abbildung 56: Zeitlicher Verlauf der gemessenen TOC-Gehalte der bereinigten Probenauswahl getrennt nach Standorten und Horizonten.

Die ROC-Anteile zeigen für beide Horizonte der BDF33 einen abnehmenden Trend im Untersuchungszeitraum (Abbildung 57). Sowohl für den aAh als auch den IIaM liegt der ROC-Anteil der aus der Erstaufnahme stammenden Proben (1998) mit 19 % beziehungsweise 20 % sehr hoch. Bei den jüngsten Proben der beiden Horizonte im Datensatz liegt der ROC-Anteil bei 14 % im aAh (2022) und 15 % im IIaM (2022). Über den gesamten Untersuchungszeitraum betrachtet ist jedoch nur der abnehmende Trend des aAh-Horizonts signifikant mit einem mittleren Rückgang des ROC-Anteils von 0,29 % pro Jahr. Weitere schwache, aber signifikant abnehmende Trends des ROC-Anteils sind für Oberböden mehrerer BDF zu beobachten. ROC-Anteile des rAp-Horizont der BDF02 von 11,6 % in 1995 auf 10,7 % in 2017. Im Ap-Horizont der BDF12 fällt der ROC-Anteil von 6,8 % in 2001 auf 5,4 % in 2017. Für die BDF42 wurde dagegen ein schwacher, signifikant zunehmender Trend der ROC-Anteile in beiden Horizonten festgestellt. Im Ap-Horizont steigt der ROC-Anteil von 7,0 % bei der Erstaufnahme auf 8,6 % während der Beprobung

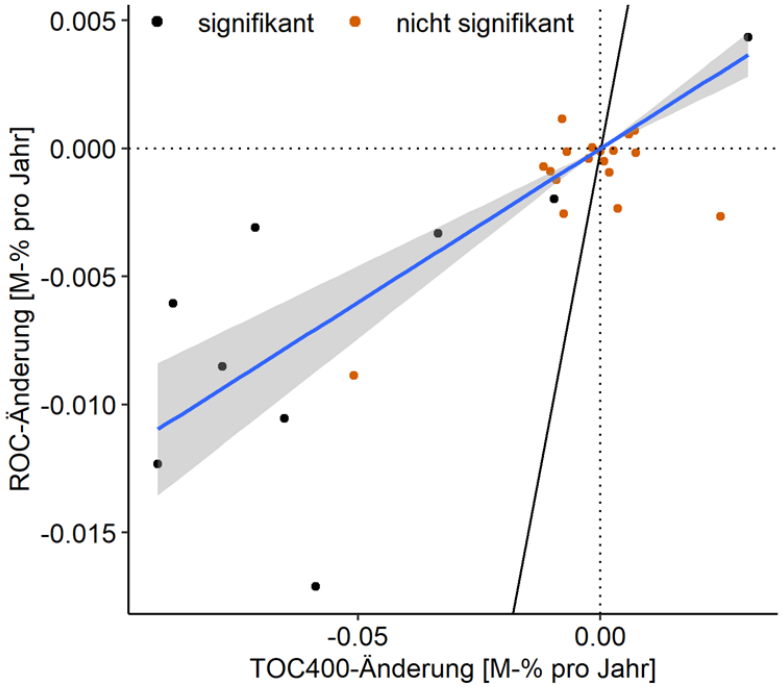
2017. Im Sw-Horizont steigt der ROC-Anteil von 7,4 % bei den ältesten betrachteten Proben (2012) auf 8,7 % für die Proben der letzten Kampagne in 2017. Der Trend beider Horizonte konnte in den jüngsten Proben der BDF42 aus der Kampagne 2022 nicht weiterverfolgt werden. Hier liegt der ROC-Anteil im Ap-Horizont mit 7,7 % und mit 8,2 % im Sw-Horizont wieder etwas geringer.



Nicht berücksichtigte Proben sind durch graue "X" dargestellt. Die Landnutzung ist durch Kürzel (A – Acker, G – Grünland) angegeben.

Abbildung 57: Zeitlicher Verlauf der gemessenen ROC-Anteile der bereinigten Probenauswahl.

Die Trends des TOC (Abbildung 56) spiegeln sich nicht gleichermaßen in den ROC-Anteilen (Abbildung 57) wider. Um die Hypothese zu überprüfen, ob ein Fraktions-bezogenes Monitoring mehr Informationen enthält, haben wir die linearen, zeitlichen Trends von TOC_{400} und ROC analysiert und einander gegenübergestellt (Abbildung 58). Wenn beide Fraktionen gleich stark wirken würden, lägen die Trends auf der 1:1-Linie. Die deutliche Abweichung zu einer stärkeren Rolle des TOC_{400} bei den zeitlichen Trends bestätigt unsere Hypothese, wenngleich die jeweiligen Anteile an den Trends je nach Horizont und Standort sehr unterschiedlich sein können.



Signifikante Trends ($p < 0,05$) sind als schwarze Punkte dargestellt, nicht signifikante Trends als orange Punkte. Blaue Linie: lineare Regression. Schwarze Linie 1:1.

Abbildung 58: Vergleich der durch die linearen Regressionsmodelle berechneten zeitlichen Trends von TOC_{400} gegenüber ROC für die betrachteten Horizonte aller Standorte.

Um die Anwendbarkeit der chemometrischen Modelle beziehungsweise der midDRIFT-Spektroskopie im Rahmen eines langfristigen Kohlenstoffmonitorings zu erkennen, wurden die mittels chemometrischer Modelle berechneten Trends der C_{ORG}- und TOC-Gehalte den klassisch analytisch bestimmten Trends gegenübergestellt (Abbildung 59, Tabelle 9). Hierzu wurden für die einzelnen Horizonte (zur Vereinfachung nur als Oberboden und Unterboden beschrieben) der BDF-Standorte lineare Regressionen der einzelnen Variablen (BDF C_{ORG}, DRIFTS C_{ORG}, soliTOC TOC und DRIFTS TOC) berechnet.

Für die meisten Standorte konnten keine signifikanten Trends (lineare Regression $p < 0,05$) für alle vier Methoden der TOC-Bestimmung beobachtet werden (Tabelle 10, Abbildung 59). Für BDF24 wurde eine Änderungsrate von 0,04 M-% pro Jahr für die gemessenen C_{ORG}-Werte ermittelt. Sowohl für die gemessenen TOC-Werte, als auch die Vorhersagen für C_{ORG} und TOC wurden etwas geringere Änderungsraten von 0,03 M-% pro Jahr berechnet. Für die vergleichsweise kurze Zeitreihe des Unterbodens der BDF22 wurde zunächst ein abnehmender Trend (-0,08 M-% pro Jahr) beobachtet, der sich unter Einbezug der jüngsten Kampagne 2022/2023 jedoch nicht bestätigte. Für beide Horizonte der BDF42 wurden signifikant negative Trends berechnet. Signifikant positive Trends konnten im Oberboden der BDF13 festgestellt werden. Die mittlere Veränderung (Steigung der Regression) liegt für den Ap-Horizont dabei bei 0,04 M-% pro Jahr für die gemessenen C_{ORG}-Werte. Die Änderungsrate für die gemessenen TOC-Werte

und die vorhergesagten C_{ORG}-Werte ist mit 0,03 M-% pro Jahr beziehungsweise mit 0,02 M-% für die vorhergesagten TOC-Werte leicht geringer.

Tabelle 9: Beschreibung der verschiedenen Variablen für organischen Kohlenstoff.

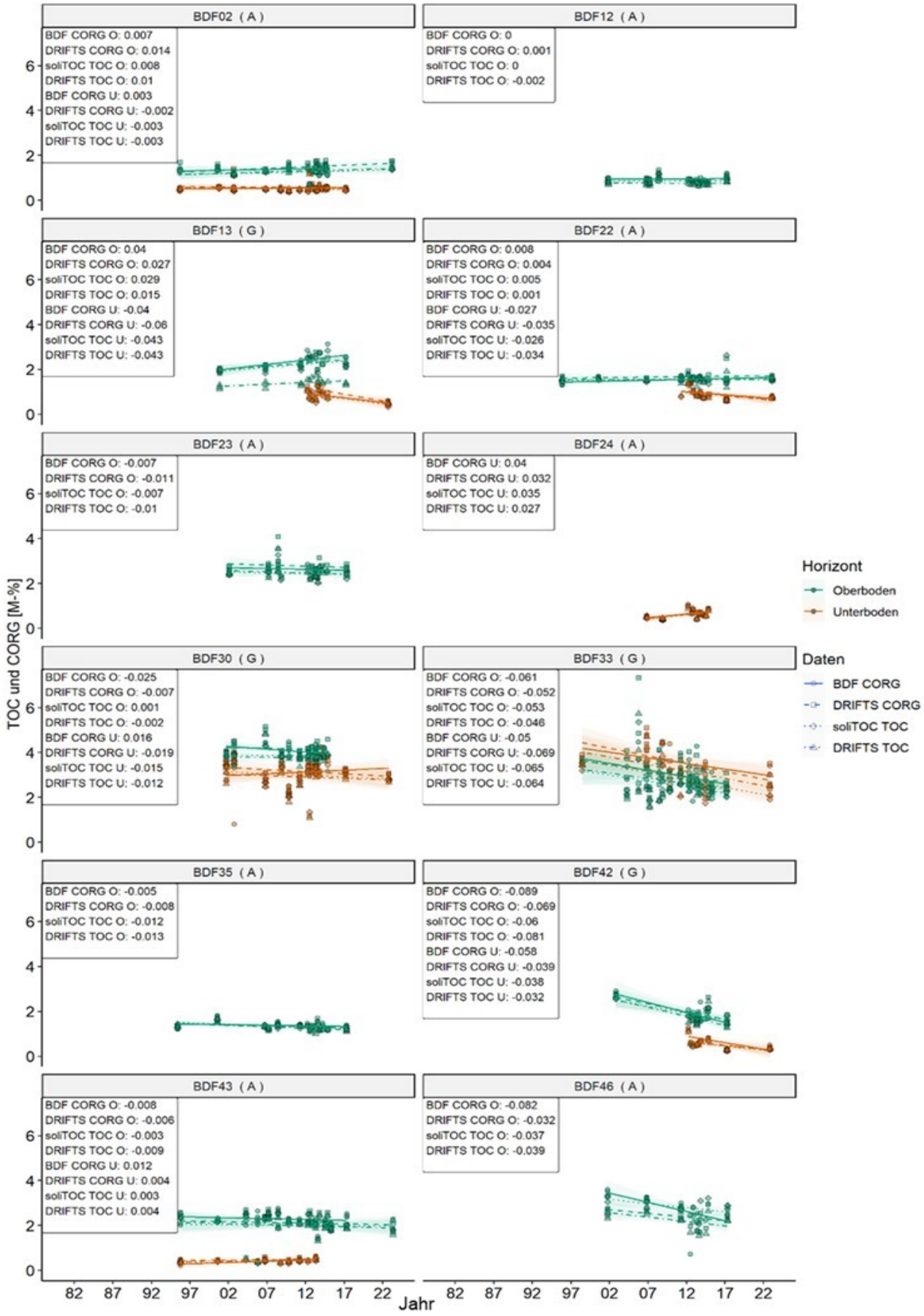
Variable	Beschreibung
BDF C_{ORG}	Organischer Kohlenstoff als C_{ORG}, klassisch analytisch gemessen. Werte aus der BDF-Datenbank.
DRIFTS C_{ORG}	Organischer Kohlenstoff als C_{ORG}, chemometrisch aus Rückstellproben mit den für C_{ORG} kalibrierten Cubist-Modell bestimmt.
soliTOC TOC	Organischer Kohlenstoff als TOC, analytisch aus Rückstellproben nach DIN 19539 bestimmt.
DRIFTS TOC	Organischer Kohlenstoff als TOC, chemometrisch aus Rückstellproben mit den für TOC kalibrierten Cubist-Modell bestimmt.

Im speziellen Fall der BDF13 kann die unzureichende Erfassung der Varianz des Standortes im Modell für TOC (vgl. 4.2.2) zur Unterschätzung der Änderungsrate bei den chemometrisch bestimmten TOC-Gehalten beigetragen haben. Bemerkenswert ist jedoch, dass es trotz einer deutlichen systematischen Abweichung der Gehalte zu keiner größeren Abweichung der Änderungsrate kommt. Hier könnte für die Robustheit der midDRIFTS-Analyse bei der Abschätzung langfristiger Trends argumentiert werden. Im Unterboden der BDF13 zeigt sich dagegen keine systematische Abweichung der vorhergesagten Gehalte. Die Änderungsraten liegen hier bei -0,04 M-% pro Jahr für die gemessenen C_{ORG}- und TOC-Gehalte sowie der vorhergesagten TOC-Gehalte. Lediglich für die vorhergesagten C_{ORG}-Gehalte wurde eine etwas stärkere Abnahme von -0,06 M-% pro Jahr berechnet.

Tabelle 10: Signifikante langfristige Trends der TOC-Gehalte berechnet für TOC und C_{ORG} der analytischen Messwerte und der chemometrischen Vorhersagen.

Horizont	Projekt	Tiefenklasse	soliTOC TOC	DRIFTS TOC	BDF CORG	DRIFTS CORG
Ap	BDF13 (G)	Oberboden	0,03	0,02	0,04	0,03
IIrGo-Bs	BDF13 (G)	Unterboden	-0,04	-0,04	-0,04	-0,06
Al-Axh	BDF24 (A)	Unterboden	0,03	0,03	0,04	0,03
Ap	BDF42 (G)	Oberboden	-0,06	-0,08	-0,09	-0,07
Sw	BDF42 (G)	Unterboden	-0,04	-0,03	-0,06	-0,04

Werte: mittels linearer Regression berechnete Steigungen der C-Gehalte in M-% pro Jahr. Berücksichtigt sind Horizonte der BDF-Standorte mit statistisch signifikante Änderungen aller Messvarianten.



Angegeben ist die Änderungsrate (Anstieg der Regression) der Gehalte in M-% pro Jahr. Die Landnutzung ist durch Kürzel (A – Acker, G – Grünland) angegeben.

Abbildung 59: Zeitreihe der C_{ORG}- und TOC-Gehalte für die Messdaten und die Modellvorhersagen mit linearer Regression.

Für den Unterboden der BDF42 steht ebenfalls nur eine kürzere Zeitreihe zur Verfügung. Hier liegt die Änderungsrate der gemessenen C_{ORG}-Gehalte mit -0,06 M-% pro Jahr etwas höher als für die Vorhersagen von C_{ORG} (-0,04 M-% pro Jahr) und TOC (-0,04 M-% pro Jahr) sowie Vorhersagen (-0,03 M-%) pro Jahr (Tabelle 10). Dabei flacht der abnehmende Trend mit der jüngsten Kampagne 2022/2023 deutlich ab. Im Oberboden ist die Änderungsrate etwas geringer und liegt zwischen -0,06 M-% pro Jahr für die gemessenen C_{ORG}-Gehalte und -0,03 M-% für die vorhergesagten TOC-Gehalte. Im Oberboden zeigt sich jedoch eine potentielle Trendumkehr bei der jüngsten Beprobung mit einer Zunahme von 1,6 bis 1,8 M-% während der intensiveren Beprobung in den Jahren 2012 bis 2017 auf 2,4 M-% in 2022.

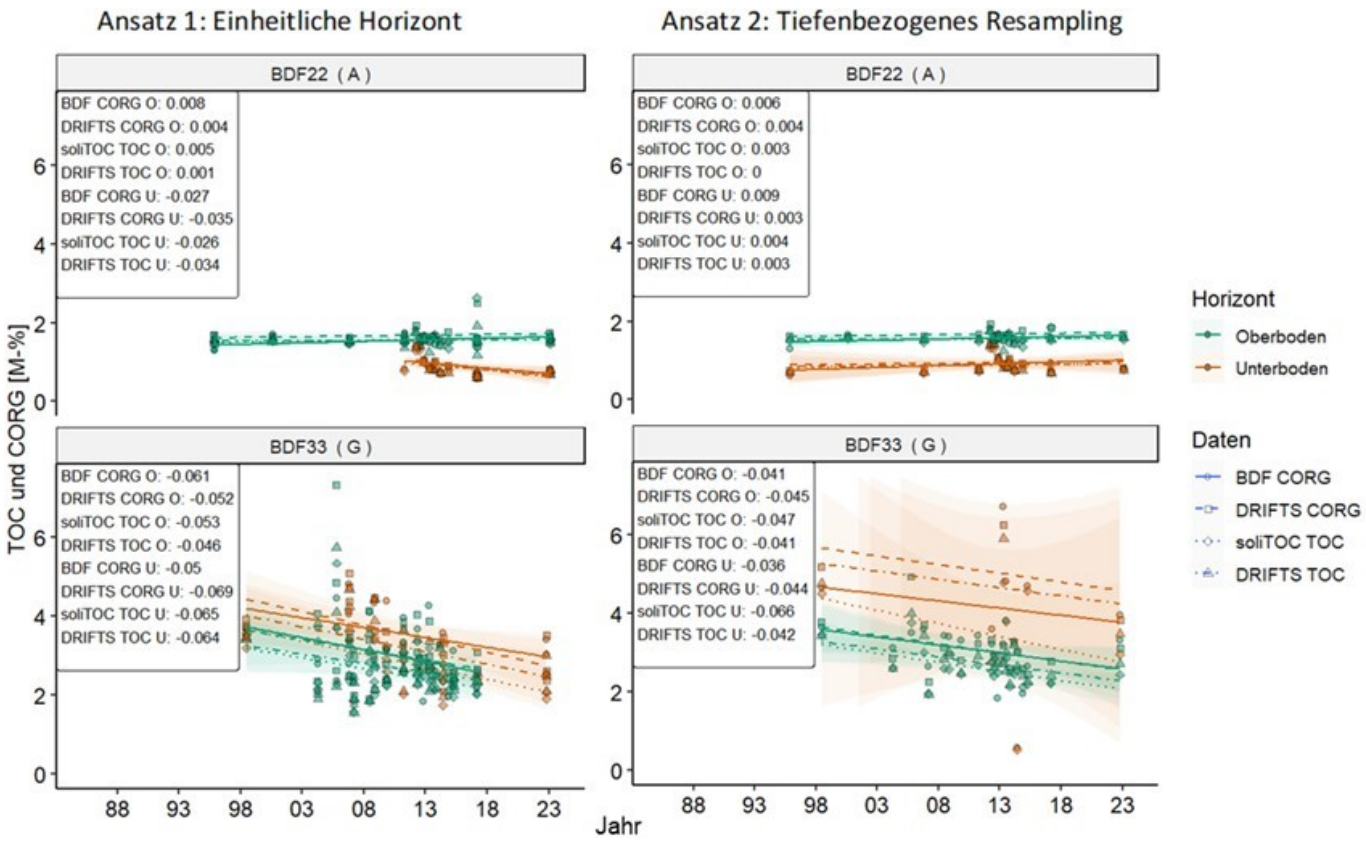
Über alle Standorte hinweg zeichnet sich grundsätzlich das Bild, dass die Änderungsraten der gemessenen C_{ORG}-Gehalte im Vergleich zu den gemessenen TOC-Gehalten und den chemometrisch ermittelten C_{ORG}- sowie TOC-Gehalten stärker abweichen als die Änderungsraten der Vorhersagen gegenüber den traditionell-analytisch gemessenen Werte. Der Hauptgrund hierfür wird sein, dass alle Analysen der Rückstellproben (soliTOC TOC, DRIFTS C_{ORG} und DRIFTS TOC) mit demselben Aliquot durchgeführt wurden, während die BDF-C_{ORG}-Analyse nach der Probenahme mit einem anderen Aliquot der Probe durchgeführt wurde. Somit ist bei der Betrachtung der langfristigen Trends der Kohlenstoffgehalte zu schlussfolgern, dass die Wahl der Analysemethode (Elementaranalyse, soliTOC cube oder midDRIFTS) einen geringeren Einfluss hat, als der durch die Probenheterogenität, Probenlagerung und Probenaufbereitung induzierte Fehler.

4.2.3.5 Vergleich des zeitlichen Trends bei tiefenstufenbezogener Aggregierung

Anstatt ungleichmäßig beprobte Horizonte radikal auszusortieren, bietet der in Kapitel 4.2.3.4 diskutierte Ansatz einer tiefenstufenbezogenen Verschneidung der horizontbezogenen Daten den Vorteil, dass meist deutlich mehr Probenahmezeitpunkte für die Auswertung erhalten bleiben. Von Vorteil ist dies besonders auf Standorten, an denen sonst nur sehr kurze Zeitreihen verfügbar wären. Beispielsweise zeigt sich für den Unterboden der BDF22 hier ein deutlich geringerer Einfluss des vorübergehend abnehmenden Trends auf die langfristige schwach positive Entwicklung mit analogem Verlauf zum Oberboden des Standorts (Abbildung 60).

Fehlen jedoch Horizontdaten, die zur Aggregierung einer Tiefenstufe notwendig sind, kann es durch Ansatz 2 in einzelnen Fällen zu einem höheren Datenverlust im Vergleich zum horizonttreuen Ansatz 1 kommen. Ein Beispiel hierfür ist die BDF33 – insbesondere der Unterboden. Hier kommt es aufgrund lückenhafter und sehr variabler Beprobung dazu, dass Tiefenstufen oft nicht aus einzelnen Horizonten erstellt werden können.

Abbildungen analog zu Abbildung 56, Abbildung 57 und Abbildung 59, die mit den tiefenstufenbezogenen Daten erstellt wurden, sind im Anhang A 5 zu finden.



Links: basierend auf einheitlichen Horizonten, rechts: basierend auf tiefenbezogenem Resampling.

Abbildung 60: Vergleich der Ansätze zur Datenbereinigung und -homogenisierung in Bezug auf die linearen Trends der TOC- bzw. C_{ORG}-Gehalte anhand der BDF22 und BDF33.

4.3 Zusammenfassung der erweiterten Analyse von Rückstellproben und Trendanalyse

Mit der Erweiterung der Analysen auf die zeitliche Dynamik zeigt sich deutlich, wie die Probenahmestrategie und die tatsächliche Analytik für ein Monitoring der Bodenkohlenstoffgehalte verwoben sind. Wir konnten unsere Hypothese bestätigen, dass die beobachteten Unterschiede im TOC stark von der labilen Fraktion des TOC_{400} getrieben werden und somit auch saisonale Elemente des Kohlenstoffkreislaufs erheblich werden. Diese folgen dabei keinem einfachen kalendarischen Zyklus, was die Probenahmestrategie zusätzlich herausfordert.

Bei der Re-Analyse der Probenahme im Rahmen der Bodendauerbeobachtung war auffällig, dass die allgemein ungleichmäßige Datenlage bezüglich Zeitpunkt und Tiefenbezug erhebliche Unsicherheiten für die statistische Bewertbarkeit erzeugt. Es liegt nahe, dass die vermeintliche Heterogenität der Daten mindestens teilweise auf die Beprobung selbst zurückzuführen ist, wobei sich diese Indikation ohne weitere Referenzen nicht vollständig klären lässt. Eine einheitlichere Beprobung, z.B. saisonal oder zum gleichen Zeitpunkt für die Jahresintervalle, sowie in definierten und bestenfalls engmaschigeren Tiefenstufen erscheint für eine Monitoringstrategie essenziell zu sein. In Kapitel 3.2.6 haben wir skizziert,

wie eine effiziente und einheitliche Beprobung per Rammkernsondierung aussehen kann. Mit der entsprechend effizienten Laboranalytik lassen sich durchaus hochaufgelöste Proben (5 cm) der Bohrkerne bis mindestens 40 cm Tiefe und mäßig aufgelöste Proben (10 cm) bis 1 m Tiefe auch ohne wissenschaftliches Fachpersonal realisieren. Wir schlagen moderate Beprobungsintervalle von 10 cm bis in 40 cm Tiefe und 20–30 cm darunter vor (siehe auch Kapitel 1.3).

Hinsichtlich der Langzeit-Dynamik selbst zeigten sich nur an einzelnen BDF-Standorten zeitliche Trends. Soweit sie vorhanden waren, waren sie überwiegend abnehmend. Von den statistisch signifikanten Trends war nur ein Horizont positiv gegenüber acht negativen Trends (Abbildung 58). Diese Trends bzw. zeitlichen Verläufe ohne Trend lassen sich mit der midDRIFT-Spektroskopie bis auf zwei Ausnahmen sehr gut abbilden. Das bestärkt uns in dem Vorschlag der midDRIFTS-Analyse als Rückgrat eines Bodenkohlenstoffmonitorings. Allerdings ist das Verfahren in Einzelfällen noch anfällig für Ausreißer, die ohne Referenzmessungen unerkannt bleiben würden. Mit Blick auf die dynamische Forschungslandschaft zum Bodenkohlenstoff sehen wir die Nutzung der gemessenen Spektren als digitale Rückstellprobe als besonders interessant an. Neue Modelle ließen sich dann ohne weiteren Laboraufwand direkt verwenden.

Weil es für die midDRIFTS-Messungen noch keine Norm gibt, bleibt als begleitende und vor allem rechtssichere Messung nur der soliTOC cube (DIN 19539 und DIN EN 17505). Sie ist ebenfalls eine sehr schnelle und effiziente Methode, welche zusätzliche Informationen durch Fraktionierung liefert.

5 Zusammenfassung

Insgesamt haben wir in der vorliegenden wissenschaftlich-methodischen Analyse für ein Monitoring der Bodenkohlenstoffvorräte in Sachsen zentrale Fragen zur Beprobung und Analytik untersucht. Im Hinblick auf die umfangreichen bisherigen Erhebungen und für die zukünftige Vorgehensweise können wir entsprechende Vorschläge machen, die eine standardisierte, kostengünstige und schnelle Bestimmung von organischem Bodenkohlenstoff (differenziert in C-Fraktionen) gewährleisten.

5.1 Evaluierung der angewandten Methoden und Empfehlungen für das C-Monitoring

5.1.1 Probenahmestrategie

In der zeitlichen Analyse (Kapitel 4.2.3) und den Arbeiten mit dem verfügbaren Datenbestand des LfULG (vgl. SCHERER und KREHER, 2025) zeigte sich, dass die bei weitem größte Unsicherheit hinsichtlich der Analyse langfristiger Veränderungen der Kohlenstoffgehalte durch uneinheitliche Beprobungen induziert wird. Zum einen ist die vertikale Unterteilung der Profile aufgrund einer bisher horizontbezogenen Beprobung variabel und teils lückenhaft. Zum anderen finden Beprobungen in unregelmäßigen Zeitabständen statt und wurden auch saisonal nicht zu einem einheitlichen Probenahmezeitpunkt (z.B. innerhalb eines Zeitfensters im Frühjahr oder Herbst) durchgeführt.

Um die Kohärenz der eigenen Daten zu maximieren und um effizient mit verschiedenen bestehenden nationalen und europäischen Monitoringprogrammen Daten verknüpfen zu können, erachten wir eine entsprechende Angleichung des sächsischen C-Monitorings für essenziell. Daher sind die folgenden Vorschläge insbesondere auf die BZE-Programme abgestimmt.

Hinsichtlich der vertikalen Unterteilung raten wird nachdrücklich auf eine einheitliche, tiefenbezogene Beprobung. Sofern die Beprobung verschiedener Landnutzungstypen tatsächlich unterschiedliche Tiefensegmentierungen vorsehen soll, raten wir darauf zu achten, feinere Untergliederungen (z.B. 0–10 cm, 10–20 cm, 20–30 cm) als Teilstücke gröberer Untergliederungen (z.B. 0–30 cm) zu wählen. Dies erleichtert die Datenhomogenisierung und beugt Fehlern und Fehlinterpretationen vor, die durch ein anteiliges Verschneiden von Tiefenstufen erzeugt werden können.

Wiederholungsbeprobungen sollten in möglichst konstanten zeitlichen Intervallen (z.B. alle 5 Jahre) durchgeführt werden. Es sollte dabei darauf geachtet werden, dass die Berpobungstermine zumindest für die einzelnen Standorte zu einem möglichst einheitlichen saisonalen Zeitpunkt erfolgen. Der Probenahmezeitpunkt sollte dabei innerhalb des definierten Zeitfensters so gewählt werden, dass hinreichend zeitlicher Abstand zu Bewirtschaftungseingriffen (z.B. Pflügen oder Düngen) eingehalten wird und die Bedingungen (Bodenfeuchte, Stabilität des Oberbodens) für eine Probenahme günstig sind (ICOS ECOSYSTEM THEMATIC CENTRE, 2023).

Im Zuge der Frischprobenahme konnten wir die Rammkernsondierung (mit entsprechend großem Durchmesser) für die Beprobung bestehender Monitoringflächen in der Landwirtschaft als effektive Probenahmemethode zur Erfassung des Kohlenstoffgehalts und der Lagerungsdichte mit minimaler Deformation, in hoher vertikaler Auflösung und bei gleichzeitiger Abdeckung der räumlichen Heterogenität identifizieren. Der Zeitaufwand und die Flächenstörung ist dabei für das Gewinnen von Rammkernen erheblich geringer als für das Anlegen eines Schurfes, was eine Erhöhung der Probenahmedichte (Raum und Zeit) im langfristigen Monitoring ermöglicht.

Vorhandene Änderungen in der Lagerungsdichte und in den Kohlenstoffgehalten im Vergleich zu den Referenzwerten der Erstaufnahme konnten an den vier beprobten Standorten sowohl durch die Referenzmethode (Stechzylinderbeprobung) als auch die volumengerechte Beprobung mittels Rammkern oder Quicksampler nachverfolgt werden. Aufgrund der meist sehr geringen zeitlichen Trends ist eine Beprobung in gröberen zeitlichen Abständen (z.B. alle fünf Jahre) ausreichend, um diese zu verfolgen. Sollen jedoch kurzfristigere, saisonale Schwankungen beobachtet werden, wäre eine zeitlich deutlich höher aufgelöste Beprobung nötig. Für diese Fragestellung wäre eine zeitlich hoch aufgelöste regelmäßige volumengerechte Beprobung mit Rammkernen denkbar.

Die Probenahme auf Basis eines angelegten Schurfes mit einem wiederbefüllbaren Stechzylinder (Quicksampler) zeigte im Vergleich zur Rammkernsondierung keine besonderen Vorteile. Klassische Stechzylinder und Schürfe würden nur benötigt, wenn umfangreichere z.B. bodenphysikalische Untersuchungen (z.B. Retentionseigenschaften, hydraulische Leitfähigkeit) geplant sind. Für die Erhebung von Lagerungsdichte und Skelettanteil, die in die Berechnung der Kohlenstoffvorräte eingehen, zeigte sich die Rammkernbeprobung geeignet.

Die Probenahme mit dem Profilspaten (Multifork Pro) ging mit einem erheblichen Stauchungseffekt einher, sodass diese für die Bestimmung der Trockenrohdichte ungeeignet ist. Dennoch bietet diese Methode bei segmentierter Beprobung die Möglichkeit, den Kohlenstoffgradienten von der Krume bis in den Oberboden zu bestimmen. Eine Profilspatenkonstruktion mit einem zylindrischen Probennehmerkopf mit geeignetem Durchmesser (ca. 70–90 mm) könnte Randreibungseffekte reduzieren, wodurch eine Bestimmung der Lagerungsdichte auch mit dieser Methode erfolgreich sein und für den dynamischsten Bereich des Bodens die Rammkernsondierung nochmals vereinfacht werden könnte. Insbesondere im Hinblick auf eine potentielle Zusammenarbeit mit verschiedenen Landnutzenden, und Monitoring auf Betriebsebene könnten solche Proben auch von bodenkundlichen Laien erhoben und ggf. eingeschickt werden.

Während der Frischprobenahme mit einem Rammkerndurchmesser von 76 mm und ca. 1,2 m beprobter Tiefe (Geoprobe Interlocking Split Spoon 3.0 mit zwei Segmenten) wurde entgegen der anfänglichen

Erwartung keine Stauchung, sondern höchstens eine marginale Streckung der Kerne beobachtet. Werden Rammkerne zur Bestimmung der Lagerungsdichte eingesetzt, müssen diese dennoch sehr sorgfältig beprobt werden, um Volumina und Tiefenstufen möglichst exakt einzuhalten und Probenverlust zu vermeiden. Gegebenenfalls ist eine Korrektur der Stauchung oder Streckung durchzuführen. Für ein repräsentatives Lagerungsdichteprofil empfehlen wir das Nehmen von mindestens 3–5 Rammkernen pro Probenahmepunkt (ICOS ECOSYSTEM THEMATIC CENTRE, 2023; POEPLAU et al., 2022) für etablierte BDF-Monitoringflächen mit geringer lokaler Heterogenität. Rammkerne werden dabei einzeln beprobt und Tiefenstufen nicht als Mischprobe zusammengefasst. Dies ermöglicht die Evaluierung der Varianz bei jeder Probenahme und das Erkennen von Ausreißern.

Während die Rammkernsondierung mit ca. 1h/Person pro Kern inkl. volumengerechter Beprobung der Tiefeninkremente im Feld in Anspruch nimmt, sind für das Anlegen und Wiederverfüllen eines Schurfes an günstigen Standorten etwa 3 h mit zwei Personen zu veranschlagen. Die Beprobung mit Stechzylindern würde zusätzlich ca. 20 min pro Probe und eine fachlich versierte Person benötigen. Damit ließen sich mit dem vorgeschlagenen Rammkernverfahren von einem technisch instruiertem 2er Team 3–4 Standorte pro Tag realisieren, während mit dem klassischen Verfahren deutlich mehr fachliche Expertise benötigt wird und nur bei guten Bedingungen oder erhöhter Teamgröße mehr als ein Standort pro Tag geschafft werden kann. Die Effizienz im Gelände könnte man noch weiter erhöhen, wenn die Rammkerne in Linern genommen werden, die dann im Labor segmentiert werden.

5.1.2 Probenaufbereitung

Die Lufttrocknung und Probenvorbereitung zeigten stabile Resultate. Anfänglich vermutete Alterungseffekte der Rückstellproben früherer Probenahmekampagnen (vgl. 4.1.1) oder unbeabsichtigte Umwandlungsprozesse der Kohlenstoffpools zwischen Probenahme und Analyse wurden mit dem vorgeschlagenen Verfahren nicht festgestellt.

Die Aufbereitung von lufttrockenen Feinbodenproben für die thermisch gestufte Analyse und die Analyse mittles midDRIFT-Spektroskopie mit einer Kugelmühle nahm pro Probe 5–8 Minuten in Anspruch. Mit beiden verwendeten Mühlen ist dabei die Aufbereitung von 2 Proben gleichzeitig möglich (10–15 Minuten pro Durchgang). Limitierender Faktor war hier das Reinigen und Trocknen der Mahlgefäße nach jedem Durchgang. Die Verwendung mehrerer Mahlgarnituren könnte hier die Arbeitszeit verkürzen. Auch die Verwendung von Mühlen mit einer größeren Anzahl von Mahlgefäßen ist denkbar. Ziel des Mahlschrittes ist in erster Linie das Homogenisieren der Probe. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Spektroskopie durch den Mahlprozess maßgeblich beeinflusst werden kann (siehe unten). Ein zu intensives Mahlen ist daher nicht wünschenswert. Empfohlen wird daher eine mittlere Zielkorngröße von ca. 100 bis 200 µm. In der Praxis ist es eine fest definierte Mahldauer und -intensität jedoch einfacher zu handhaben. Für die von uns verwendeten Kugelmühlen haben wir eine Frequenz von 30 Hz und

eine Mahldauer von 2 Minuten als Standard gewählt. Dies gewährleistet auf der einen Seite das Aufbrechen harter Quarzkörner, übermahlt auf der anderen Seite aber schluffig-tonige Proben noch nicht zu stark. Effekte der Mühle selbst auf die midDRIFTS-Spektren aufgrund verwendeter Becher- und Kugelmaterialien sowie tatsächlicher Effizienz konnten belegt werden. Auch wenn dieser Einfluss bei sorgfältiger Kontrolle der Intensivität des Mahlens klein gehalten werden kann, empfehlen wir die langfristige Nutzung einer Mühlenart und -konfiguration.

5.1.3 Physikalisch-chemische Fraktionierung

In der zeitlichen Analyse haben wir gezeigt, dass sich die Kohlenstoff-Pools unterschiedlich verhalten, was die Notwendigkeit einer differenzierten Betrachtung unterstreicht (Kapitel 4.2.3.4). In der Literatur sind eine Vielzahl von physikalisch-chemischen Fraktionierungsmethoden zur Differenzierung von Kohlenstoffvorräten in Böden mit unterschiedlich vielen Fraktionen und unterschiedlich guter Reproduzierbarkeit zu finden (POEPLAU et al., 2018).

Unter dem Gesichtspunkt eines Kohlenstoffmonitorings mit dem Anspruch einer Bewertung von relativ kurzfristigen Entwicklungen und eines vierstelligen Probendurchsatzes sind differenzierte Bewertungen der Kohlenstoffpools notwendig, aber diese Aufbereitungsmethoden zu zeitaufwendig. Ferner ist die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Fraktionierungsmethoden eingeschränkt. Eine deutlich kostengünstigere und schnellere Alternative zur Abbildung verschieden stabiler Kohlenstoffpools bieten thermische Fraktionierungsmethoden (CÉCILLON et al., 2018; SAENGER et al., 2015), die mit dem thermisch gestuften Verfahren in einem Elementaranalyseschritt erfolgt (siehe folgendes Kapitel 5.1.4).

In der Literatur sind jedoch auch kritische Stimmen zu finden, die die Korrelation von biologischer und thermischer Stabilität von organischem Kohlenstoff anzweifeln (HELFRICH et al., 2010; SCHIEDUNG et al., 2017). Sofern man sich den Limitationen der thermischen Analyse bewusst ist (HELFRICH et al., 2010), kann die thermische Fraktionierung aber eine praktikable Methode sein. In einer aktuellen Studie betonen SCHIEDUNG et al. (2024) die Effektivität kombiniert eingesetzten thermischen und chemometrischen Fraktionierungsansätzen – also die fraktionsbezogene Bewertung der gemessenen midDRIFTS-Spektren (siehe Kapitel 5.1.5).

5.1.4 Thermisch gestufte Analyse

Die thermisch gestufte Analyse nach DIN 19539 mit dem Elementar soliTOC cube eignet sich zur Bestimmung von Gesamtkohlenstoff und seiner Fraktionen eines labilen und stabilen organischen Pools (TOC_{400} und ROC) sowie eines anorganischen Pools (TIC_{900}). Die alternative Variante der DIN 19539GS mit Inertgasphase konnte bei unseren Messungen keine zufriedenstellende Separierung von ROC und TIC_{900} erzielen. Deswegen empfehlen wir ausschließlich die Verwendung der Variante ohne Inertgasphase.

Eine volle Bestückung des Autosamplers mit 90 Plätzen ermöglicht unter Berücksichtigung von Standardmessungen das Vorbereiten von bis zu 80 Proben in einem Zeitraum von 4–5 Stunden. Dabei ist die Bestückungsgeschwindigkeit hauptsächlich durch die Geschwindigkeit des Einwägens abhängig. Die Messung kann bereits während des Einwägevorgangs begonnen werden. Eine Messung nach DIN 19539 nimmt etwas über 30 Minuten/Probe in Anspruch. Unter Berücksichtigung von Einlaufmessungen, Blank-Messungen und Standardmessungen (z.B. Tagesfaktor) ergibt sich somit eine mittlere Analysendauer von ca. 40 Minuten pro Probe.

Insgesamt sind der Wartungsaufwand und die Verbrauchsmittel des soliTOC sehr günstig und setzen sich wie folgt zusammen:

Der soliTOC cube besitzt während des Messbetriebs (ohne Inertgasphase) einen Gasstrom von ca. 750 mL pro Minute. Hiervon sind 580 mL reines N_2 als Trägergasstrom sowie 170 mL N_2/O_2 Gemisch an der Greiferlanze zur Oxidation der Probe. Das Trockenmittel muss regelmäßig gewechselt werden. Mit Mg-Perchlorat als Trockenmittel können mehrere Hundert Messungen mit einer Füllung durchgeführt werden. Seltenere Chemikalienwechsel und Wartungsarbeiten in Intervallen von ca. allen 5000 Proben umfassen den Austausch des Platinkatalysators, des Halogenabsorbers (Messingwolle), des Greiferarms und des Verbrennungsrohres. Eine detaillierte Kostenübersicht ist in Anhang 2 gegeben.

5.1.5 MidDRIFT-Spektroskopie

Die midDRIFT-Spektroskopie eignet sich sehr gut zur Bestimmung der Kohlenstofffraktionen. Der große Vorteil der Methode ist darüber hinaus die simultane Bestimmung von mehreren weiteren Bodeneigenschaften auf Basis der erhobenen Spektren. Im Labor ist die midDRIFT-Spektroskopie der visNIR-DRIFT-Spektroskopie aufgrund des höheren Informationsgehalts und folglich besseren Kalibrationsmodelle vorzuziehen. Minimale Voraussetzung für die Analyse ist das Lufttrocknen der Proben. Feines Mahlen der Probe erhöht die Qualität der Spektren jedoch drastisch, da spekulare Reflektionen vermieden werden und die Probe homogenisiert wird. Wenngleich jüngste Studien die Möglichkeit der Nutzung von midDRIFT-Spektroskopie mit ungemahlenen Proben eröffnen (SANDERMAN et al., 2023), ist der damit einhergehende Rückgang der Vorhersagegenauigkeit vorsichtig gegenüber dem Zeitgewinn abzuwägen. Im Rahmen der C-Monitoringstrategie raten wir dazu gemahlene Proben zu verwenden – zumal die thermisch gestufte Analyse nach DIN 19539 ebenfalls das Mahlen der Bodenprobe vorgibt. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass eine standardisierte Mahlprozedur (Mühlenart, Probenmenge, Frequenz, Dauer) verwendet wird. Deutliche Abweichungen von einer einheitlichen Aufbereitungsprozedur und das unzureichende oder übermäßige Mahlen der Proben kann zu einer merklichen Verschlechterung der Vorhersagegenauigkeit führen.

Da für die Bestimmung von Bodenparametern aus Spektren die Erstellung von entsprechende Kalibrationsmodellen nötig ist, wird die Methode in erster Linie von der Verfügbarkeit dieser Modelle bzw. ggf. durch den Mangel an Referenzdaten für die Ableitung eigener Kalibrationsmodelle limitiert. Auch wenn globale Modelle (z.B. OSSL, SAFANELLI et al., 2021) existieren, erreichen regionale Modelle für regionale Proben eine höhere Präzision. Um eine fortwährende Evaluierung und Weiterentwicklung der Modelle zu ermöglichen und um die Möglichkeit der direkten Nutzung neuer Modelle vorzuhalten, insbesondere für Standorte außerhalb des bisherigen Referenzbereichs oder Parameter, deren Bestimmung sehr zeitaufwendig oder teuer ist, empfehlen wir daher das routinemäßige Scannen von neuen Proben als Teil einer digitalen Rückstellprobe.

Für das Messen einer Probe mit der von uns gewählten Auflösung von 1 cm^{-1} zwischen 7500 cm^{-1} und 400 cm^{-1}, 32 internen Wiederholungen sowie 4 Replikatmessungen sind mit einem Bruker Alpha II Spektrometer ca. 10 min anzusetzen. Um einen hohen Probendurchsatz zu gewährleisten, erscheint auf längere Sicht die Anschaffung eines durchsatzstärkeren Spektrometers mit Autosampler (z.B. Bruker Vertex + HTS-XT) sinnvoll, da dies ähnlich dem Autosampler des soliTOC cube die aktive Arbeitszeit deutlich reduzieren würde.

Bei der Untersuchung verschiedener Machine-Learning-Modelltypen für die regionalen Kalibrationsmodelle zeigten sich Cubist und MBL für die meisten Variablen den PLS-Modellen überlegen. Die PLS-Modelle eigenen sich aufgrund des geringen Rechenaufwandes jedoch zum Beispiel zur schnellen Überprüfung der Eignung eines Spektrensatzes zur Vorhersage einer Zielvariable.

Das Vorhersagemodell MBL generiert im Gegensatz zu Cubist kein „starres“ Modellobjekt, sondern passt für jedes zu interpretierende Spektrum ein individuelles PLS-Modell an. Hierfür wird lediglich ein Pool an Referenzspektren mit zugehörigen Zielvariablen benötigt. Dies macht MBL zum flexibelsten Modelltyp, da neue Referenzspektren direkt integriert werden können, ohne dass ein neues Modellobjekt mit erheblichem Rechenaufwand erzeugt werden muss. Von Nachteil ist jedoch, dass der Rechenaufwand mit der Anzahl an Spektren, für die Vorhersagen berechnet werden sollen, steigt. Langfristig erachten wir die Cubist-Modelle als derzeit am sinnvollsten, um regionale Kalibrationsmodelle für die relevanten Zielvariablen zu erstellen.

Die von uns kalibrierten, regionalen chemometrischen Modelle zeigten eine hohe Vorhersagegenauigkeit im Kernwertebereich der Trainingsdaten. Für Extremwerte zeigten sich die kalibrierten Modelle aufgrund der geringen Datenverfügbarkeit jedoch zum Teil weniger robust. Besonders deutlich wird dies beispielsweise anhand der Vorhersagen für die TOC-Gehalte der Frischproben. Aufgrund der Auswahl der Standorte in Kombination mit der vertikal höher aufgelösten Beprobung enthielten einzelne

Proben Kohlenstoffgehalte, die den kalibrierten Wertebereich um bis zu 300 % überstiegen. Wir empfehlen, die sichere Vorhersage auf Werte zu limitieren, die unterhalb des 95 %-Quantils der Trainingsdaten liegen. Um die Sicherheit der Vorhersagen weiter zu erhöhen, ist eine kontinuierliche Validierung der Modelle durch eine parallele traditionelle Analyse von Proben in deutlich reduziertem Umfang ratsam.

Für sächsische Agrar- und Grünlandstandorte stehen unsere Modelle im digitalen Anhang zur Verfügung.

5.2 Leitfaden für ein robustes und informatives Monitoring der Kohlenstoffvorräte in Böden – Probenahmestrategie und Analytik

5.2.1 Probenahme

Historisch zeigen sich Beprobungsintervalle, saisonale Beprobungszeitpunkte und Tiefenstufen der Beprobungen sehr heterogen und variabel. Da langfristige Trends an den meisten BDF-Standorten gering ausfallen (< 0,05 M-% pro Jahr, siehe Kapitel 4.2.3.4) und bereits der vorhandenen kleinräumigen Varianz selbst auf sehr homogenen Standorten gegenüberstehen (0,1 M-% an den untersuchen BDF, siehe Kapitel 3.2.4; ca. 0,8 M-% in der BZE-LW (POEPLAU et al., 2022) sowie insbesondere im Tiefenprofil prozessbedingt variiert, sollte jede weitere Unsicherheit aus der Probenahme vermieden werden. Mit Blick auf bereits bestehende Langzeitvorhaben wie die Bodendauerbeobachtung (BDF des LfULG), die Bodenzustandserhebungen (BZE, getrennt nach Wald, Landwirtschaft und Mooren koordiniert über die Thünen-Institute) und andere internationale Programme, sollte die Probenahme unbedingt vereinheitlicht werden.

Eine Umstellung von einer horizontbezogenen (BDF) auf eine tiefenbezogene Beprobung erachten wir als notwendig, um die Vergleichbarkeit zwischen Kampagnen zu gewährleisten. Dabei bietet sich eine Angliederung an bestehende tiefenbezogene Monitoringprogramme wie die BZE-LW (JACOBS et al., 2018) oder BZE-Wald (WELLBROCK et al., 2022) an. Dies würde die Datenhomogenisierung künftiger BDF-Kampagnen in sich und mit der BZE deutlich erleichtern. Sofern die Beprobung verschiedener Landnutzungstypen unterschiedliche Tiefensegmentierungen vorsehen soll, raten wir darauf zu achten, feinere Untergliederungen (z.B. 0–10 cm, 10–20 cm, 20–30 cm) als Teilstücke gröberer Untergliederungen (z.B. 0–30 cm) zu wählen. Dies erleichtert die Datenhomogenisierung und beugt Fehlern vor, die durch ein anteiliges Verschneiden von Tiefenstufen erzeugt werden können. Aufgrund der hohen Dynamik des Oberbodens bis einschließlich der Pflugsohle sollte der Oberboden sehr hochaufgelöst (5–10 cm-Schritte) beprobt werden. Unterhalb der A-Horizonte bzw. Pflugsohle ist der Informationsgewinn durch eine hochaufgelöste Beprobung als gering einzustufen. Daher kann die Untergliederung im Unterboden gröber erfolgen (z.B. 20 oder 30 cm). Eine tiefenstufenbezogene Beprobung ohne Horizontbezug bietet außerdem Vorteile dahingehend, dass keine bodenkundliche Expertise oder Interpretation notwendig

ist, subjektive Bewertungen oder ein etwaiger Confirmation Bias basierend auf früheren Aufnahmen vermieden werden und insgesamt ein kontinuierliches und vergleichbares Profil erfasst wird.

Hinzu kommen kohärent erfasste Begleitvariablen wie die Lagerungsdichte (vgl. SCHERER und KREHER, 2025) und die Zuordnungsfähigkeit der lokalen Variabilität durch die Beibehaltung der Einzelproben. Künftig sollten Probenahmekampagnen, die auf die Erfassung der langfristigen Trends abzielen, in saisonal möglichst gleichen Zeitfenstern durchgeführt werden. Diese sollten so gewählt werden, dass hinreichend zeitlicher Abstand (4 Wochen) zu Bewirtschaftungseingriffen (z.B. Pflügen oder Düngen) eingehalten wird und die Bedingungen (Bodenfeuchte, Stabilität des Oberbodens, mikrobielle Aktivitätsphase) für eine Probenahme günstig (ICOS ECOSYSTEM THEMATIC CENTRE, 2023) und dabei zwischen den Kampagnen gut vergleichbar sind. Für die Erfassung von langfristigen Trends der Kohlenstoffvorräte erscheint aufgrund der geringen Veränderungsraten ein Intervall von fünf Jahren ausreichend.

Die Anforderung an die Probenahme, Profile mit nahezu ungestörter Lagerungsdichte und ohne Verschleppung von Material zwischen den Tiefen zu erhalten, statistische Sicherheit gegenüber der zufälligen Heterogenität (Nugget-Effekt) zu erzielen sowie schnell, wiederholbar und störungsarm zu beproben, lässt sich mit fünf beliebig verteilten Rammkernen auf den 30 x 30 m^2 großen und als sehr homogen erachteten Probenahmeflächen der bestehenden BDF-Standorte erfüllen. Bei neuen Standorten sollte nach den Erfahrungen von Grünwald et al. (2021) die kleinräumige Heterogenität zunächst mit mehr als fünf Rammkernen und einer geostatistisch auswertbaren Auslage (vgl. SPENCER 2011) erfasst werden. Für die Wiederholungsmessungen wird ein rotierendes Verfahren wie das der BZE oder BDF (Kap. 1.3, Abbildung 2) den Anforderungen vollständig gerecht.

Aus den Rammkernen werden volumengerechte, quasi-ungestörte Proben gewonnen. Zylindrische Tiefensegmente können mit einem Spachtel abgestochen und entnommen werden. Bei der Entnahme sind Probenverluste zu minimieren, z.B. durch das Unterlegen einer Auffangplane und das Angleichen der Spachtelkante an den Innenumfang des Rammkernbohrers. Volumengerecht entnommene Segmente werden anschließend gestört in verschließbaren Probengefäßen (z.B. PE-Dosen) gelagert. Dabei ist zu beachten, dass die entnommenen Proben einzeln analysiert werden, d.h. es wird keine Mischprobe erzeugt. So können potentielle Ausreißer nachträglich identifiziert und die tatsächliche lokale Variabilität des Standorts bestimmt werden. Die verwendeten Rammkerne sollten einen Durchmesser von mindestens 6 cm besitzen und einen hinreichend steilen Winkel der Schneidkante aufweisen (CLAYTON et al., 1995), um Stauchungs- und Schmiereffekte durch den Rammkern zu vermeiden (CARR et al., 2020; WALTER et al., 2016). Die Endtiefe des Rammkernlochs sowie die Länge des entnommenen Rammkerns muss erfasst werden, um Stauchungs- oder Streckungseffekte zu erkennen und korrigieren zu können. Für die einzelnen tiefensegmentierten Proben sollten außerdem die Grundfläche, die Höhe und das daraus berechnete Volumen festgehalten werden (ICOS ECOSYSTEM THEMATIC CENTRE, 2023). Es

sollte eine Rammkernsonde verwendet werden, die sich längsseits öffnen lässt (sog. Split-Spoon), um die Entnahme der quasi-ungestörten Proben noch im Feld zu ermöglichen. Gegebenenfalls kann auch mit einem Liner-System gearbeitet werden, wenn die Kerne hinreichend stabil gelagert transportiert werden können.

Ein Anlegen eines Schurfes und eine Bodenansprache im Feld zur Horizontuntergliederung wäre bei einer tiefendifferenzierten Beprobung nicht mehr zwingend nötig. Diese sollten in deutlich reduzierter Häufigkeit dennoch zur Entnahme von Stechzylinderproben weiter durchgeführt werden, um die Rammkerne zu überprüfen und weitergehende z.B. bodenhydraulische Analysen zu ermöglichen.

5.2.2 Probenvorbereitung

Die von uns verwendete Prozedur der Probenaufbereitung (Abbildung 61) lehnt sich stark an das Aufbereitungsschema der BZE-LW (JACOBS et al., 2018) an. Die Proben sind zunächst möglichst schonend luftzutrocknen. Im Trockenschrank sollte eine Temperatur von 40 °C nicht überschritten werden, um Effekte auf besonders labile Kohlenstoffverbindungen zu minimieren. Die luftgetrockneten Proben werden durch Aufbrechen der Aggregate in einem Mörser und anschließendes Sieben in Feinboden (< 2 mm) und Skelett aufgeteilt und gewogen. Die Differenz zwischen luftgetrockneter Gesamtprobe und der Summe der getrennten Feinboden- und Skelettmasse wird als Probenverlust bei der Prozedur erfasst. Die Ergebnisse werden für die Bestimmung des Kohlenstoffvorrats nach der von POEPLAU et al. (2017) als Methode 4 beschriebenen und empfohlenen Variante (Skelettanteil als kohlenstofffrei angenommen) einbezogen.

Um die absolute Trockenrohdichte zu bestimmen, wird ein Aliquot des Feinbodens (mindestens 15 g) eingewogen und im Trockenschrak bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Wasserverlust bei der Trocknung kann anschließend auf die Gesamtprobe bezogen werden.

Für die Kohlenstoffanalytik sind fein gemahlene Proben zu verwenden. Für die midDRIFT-Spektroskopie wird das feine Mahlen der Proben in der Literatur stark empfohlen (DEISS et al., 2020; LE GUILLOU et al., 2015; SEYBOLD et al., 2019), um neben dem Homogenisieren der Probe auch Aggregate und große Mineraloberflächen aufzubrechen. Hierzu eignen sich besonders Kugelmühlen mit Mahlgarniturvolumina zwischen 10 und 50 g. Es wird eine Zielkorngröße von ca. 100 µm angestrebt. Für Kugelschwingmühlen wie z.B. einer Retsch MM400 oder Powteq GT300 wird eine Mahldauer von 2 Minuten bei 30 Hz (1800 rpm) empfohlen. Auch für die klassische Kohlenstoffanalytik sind gemahlene Proben sinnvoll, um die Probenheterogenität zu minimieren.

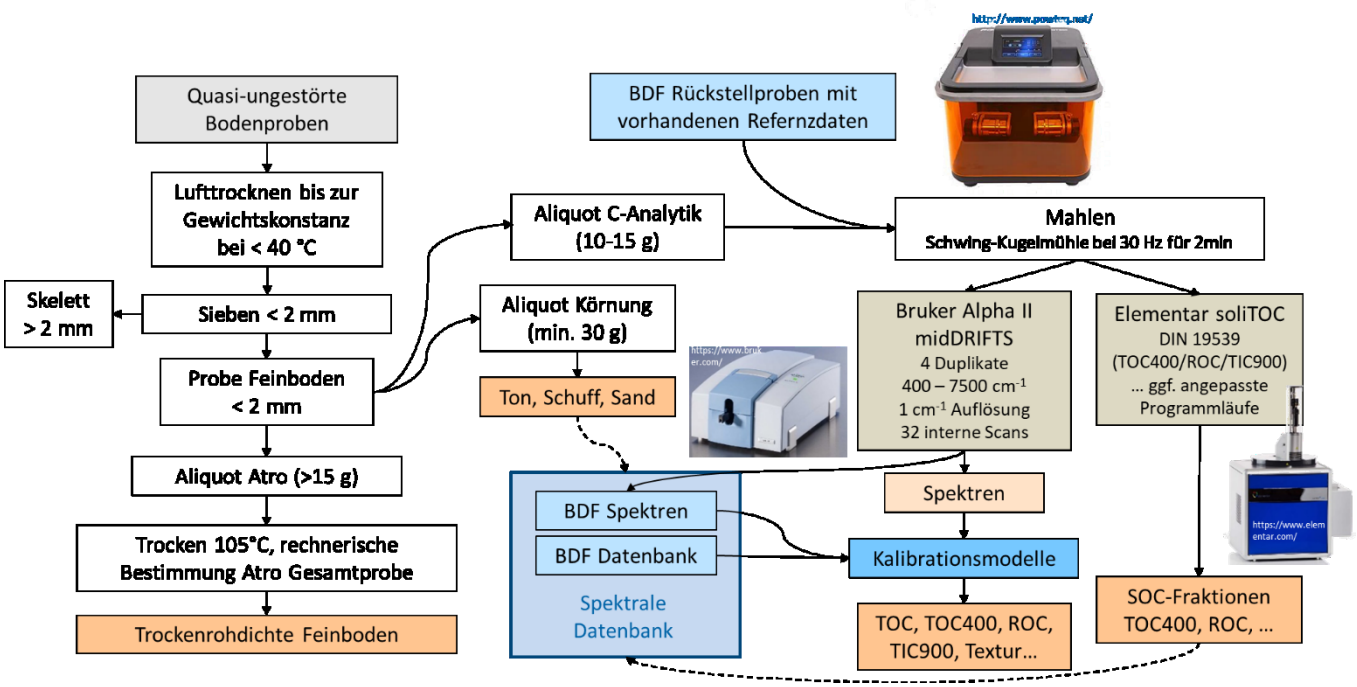


Abbildung 61: Leitfaden für die Probenvorbereitung und Analytik eines Monitorings der Kohlenstoffvorräte im Boden

5.2.3 Kohlenstoffanalytik

Mit einem geeigneten Analysator (z.B. Elementar soliTOC cube) wird die gestuft thermische Analyse nach DIN 19539 bzw. DIN EN 17505 mit der Variante ohne Trägergaswechsel durchgeführt, um die Gehalte von Gesamtkohlenstoff und seiner Fraktionen (TOC_{400}, ROC) sowie des anorganischen Pools (TIC_{900}) zu bestimmen. Diese Analyse setzt eine durch Mahlen homogenisierte Probe voraus. Die Probeneinwaage ist entsprechend dem erwarteten Kohlenstoffgehalt zu variieren (vgl. ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GMBH, 2022b). Entsprechend werden für Bodenproben mit bis 1 M-% C ca. 250 mg, für Proben bis 5 M-% C ca. 100–150 mg Einwaage empfohlen. Der Analysator benötigt eine interne Referenzmessung als sog. Tagesfaktor, welcher mindestens 2x täglich bestimmt werden sollte.

Für die midDIFTS Messung sollten vier Replikate der gemahlenen Probe in einem geeigneten midIR-Spektrometer (z.B. Bruker Alpha II oder Vertex) mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} im spektralen Bereich von 7500 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} mit 32 internen Wiederholungen gemessen werden. Die gewonnenen Spektren können mit den zur Verfügung gestellten Modellen hinsichtlich der Gehalte der verschiedenen Kohlenstofffraktionen sowie weiterer Bodeneigenschaften interpretiert werden.

Aufgrund der Einfachheit und der aktuellen methodischen Weiterentwicklungen in Bezug zu kombinierten thermischen und chemometrischen Verfahren (SCHIEDUNG et al., 2024) wird für das langfristige Monitoring vorgeschlagen, beide Verfahren zu verwenden, um einen weitsichtigen Datensatz für die spätere Re-Analyse zu garantieren. Für die Umrechnung der Gehalte in Stoffvorräte ist die Lagerungsdichte

bzw. Trockenrohdichte aus den gemessenen Volumina und Massen während der Probenvorbereitung unbedingt vorzuhalten.

5.2.4 Datenhomogenisierung und Integration von bestehenden Daten

Eine große Herausforderung für die Vereinheitlichung des aktuellen Datenbestandes im Hinblick auf eine Umstellung auf eine vertikale Beprobung sind die uneinheitlichen Beprobungstiefen. Letztlich lassen sich Horizonte zwar z.B. durch anteilsgewichte Mittelwertbildung (vgl. Ansatz 2, Kapitel 4.2.3.4) verschneiden, jedoch kann es aufgrund der lückenhaften bestehenden Datenlage trotzdem zu Datenverlusten kommen. Hinzu kommt die Frage, wie mit diskreten Daten umgegangen wird. Mögliche Ansätze wären die Übernahme der Werte des am stärksten einfließenden Horizontes oder gebündelte Übernahme aller enthaltenen diskreten horizontbezogenen Daten.

Ein Ersatz der bisherigen C_{ORG}-Messung durch den bei der Messung nach DIN 19539 bestimmten TOC erachten wir bei einer Etablierung der gestuften thermischen Analyse als sinnvoll. Zur Qualitätssicherung wäre es denkbar beide Messmethoden für ein oder zwei Kampagnen parallel zu verwenden. Zur Eingliederung der historischen Daten könnte ein Korrekturfaktor berechnet werden. Bei unseren Analysen zeigte sich eine systematische Abweichung der TOC-Gehalte von den C_{ORG}-Gehalten von ca. -10 %.

Die midDRIFT-Spektroskopie erlaubt die schnelle Bestimmung einer Vielzahl von Bodeneigenschaften simultan. Da chemometrische Modelle mit Hilfe der Rückstellproben auch auf historisch gemessene Bodeneigenschaften trainiert werden können, ist eine direkte Integration der chemometrisch bestimmten Eigenschaften in den bestehenden Datenbestand möglich. Dabei sollte die Datenherkunft (primäre Messdaten oder chemometrisch bestimmte Werte) mit angegeben werden. Die midDRIFT-Spektroskopie könnte auch dazu genutzt werden, fehlende historische Messdaten für Rückstellproben rückwirkend zu füllen – sofern kalibrierte Modelle für die jeweiligen Variablen zur Verfügung stehen. Perspektivisch ist es deshalb sinnvoll midDRIFTS-Spektren routinemäßig als eine Art „digitale Rückstellprobe“ zu erfassen. So können zusätzliche Bodeneigenschaften durch neu entwickelte chemometrische Modelle direkt bestimmt werden.

Alle Daten sollten künftig mit einem Qualitätsindikator versehen werden, der die Aussagekraft der Datenpunkte basierend auf Probenahmemethode (z.B. Stechzylinder oder Rammkern, Einzel- oder Mischprobe), Analyseart (z.B. etablierte analytische Methode, neue analytische Methode, midDRIFT-Spektroskopie, oder Herleitung durch Pedotransferfunktionen) und Aggregationsschritten (z.B. wie im Feld entnommen, Aggregation vollständiger Beprobungssegmente, Aggregation von Teilsegmenten) bewertet und für den Endnutzer der Daten transparent darstellt werden.

6 Ausblick

Die volumengerechte Beprobung mittels Rammkernsondierung ist bereits in mehreren überregionalen Monitoring-Projekten eine etablierte Probenahmemethode, die neben der Gewinnung von Proben für die chemische Analytik auch zur Bestimmung von bodenphysikalischen Größen wie der Trockenrohdichte oder dem Skelettanteil verwendet wird (ICOS ECOSYSTEM THEMATIC CENTRE, 2023; JACOBS et al., 2018; KSSL, 2022; WELLBROCK et al., 2022). In dieser Studie konnte die Anwendbarkeit der Rammkernsondierung für landwirtschaftliche Böden Sachsens anhand von vier Flächen bestätigt werden. Eine offene Frage ist, welche Anzahl an Rammkernen auf Nicht-Monitoringflächen mit größerer Heterogenität zur Erfassung der Heterogenität hinreichend ist und ob diese auch nach der Einrichtung der Monitoringfläche in gleichem Umfang wiederholt werden muss. Beispielsweise konnten GRÜNWALD et al. (2021) eine erhebliche lokale Heterogenität an einzelnen Standorten beobachten, die unsere Ergebnisse und die meisten Literaturwerte deutlich überstiegen.

Die gestufte thermische Analyse nach DIN 19539 mittels soliTOC cube bietet ein robustes und im Vergleich zur derzeit genutzten Methode zur Bestimmung von C_{ORG} schnelleres Analyseverfahren. Neben der Bestimmung von TOC erfasst es zusätzliche Informationen zu den Kohlenstofffraktionen TOC_{400}, ROC und TIC_{900}. Künftig ist außerdem eine weitere Optimierung der thermischen Fraktionierung zu erwarten. Potential zeigt auch die Kombination von thermischen Fraktionierungsverfahren mit der spektroskopischen midDRIFTS-Analyse (SCHIEDUNG et al., 2024).

Die aufgebaute regionale spektrale midDRIFTS-Bibliothek erfasst die Variabilität der landwirtschaftlichen Böden Sachsens bereits sehr gut. Eine Erweiterung auf andere Landnutzungsklassen (z.B. Forst) wäre hier ein sinnvoller nächster Schritt und könnte entweder als gesonderte, landnutzungsspezifische spektrale Bibliothek mit zugehöriger Modellkalibration oder als kombinierte Bibliothek mit Rekalibrierung der bestehenden chemometrischen Modelle erfolgen. Eine Forschungsfrage für die midDRIFT-Spektroskopie bleibt es, einen Fehlerindikator zu finden, der vereinzelte Vorhersageausreißer zuverlässig erkennt. Auch die kontinuierliche Verbesserung von überregionalen bis globalen Modellen wird hier künftig zur Robustheit der Methode beitragen. Perspektivisch bietet die midDRIFT-Spektroskopie großes Potential, den Analyseaufwand drastisch zu reduzieren. Durch das routinemäßige Aufnehmen von midDRIFTS-Spektren kann außerdem eine digitale Probendatenbank aufgebaut werden, über die eine schnelle, rückwirkende Bestimmung von Bodeneigenschaften ohne zusätzliche Analyse möglich wäre, sobald neue kalibrierte Modelle für diese Bodeneigenschaften zur Verfügung stehen. Während aktuell nur eine gesetzliche Norm für die Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff mittels Nahinfrarotspektroskopie besteht (DIN EN ISO 17184, 2014), ist in Zukunft unter Anbetracht der steigenden Verwendung der MIR-Methode hier auch eine bessere Rechtssicherheit durch eine DIN oder EN zu erwarten.

Die Eingliederung einer neuen Beprobungsstrategie und neuer Analysemethoden in bestehende Datenbestände könnte auch zum Anlass genutzt werden, die Datenstruktur in ein vereinheitlichtes maschinenlesbares Format zu überführen, welches den FAIR-Kriterien (WILKINSON et al., 2016) für wissenschaftliche Daten entspricht. Im Hinblick auf das Bodenmonitoring in Sachsen sollte dabei auch die Homogenisierung auf einheitliche Tiefenstufen im Vordergrund stehen. Hierbei wurde mit der erstmalig tiefenstufenorientierten Beprobung in der Kampagne 2022/2023 für das Monitoring der BDF-Flächen bereits ein entscheidender Schritt zu einer vereinheitlichten Beprobung umgesetzt.

Literaturverzeichnis

AD-HOC-AG BODEN (HRSG.) (2005). Bodenkundliche Kartieranleitung. Mit 41 Abbildungen, 103 Tabellen und 31 Listen. In Kommission E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele und Obermiller), Bundesanst. für Geowiss. und Rohstoffe. 5. Auflage, Hannover.

ANGST, G., MUELLER, K.E., CASTELLANO, M.J., VOGEL, C., WIESMEIER, M., MUELLER, C.W. (2023). Unlocking complex soil systems as carbon sinks: multi-pool management as the key. *Nature Communications*, *14*(1), 2967. https://doi.org/10.1038/s41467-023-38700-5.

ANGST, G., MUELLER, K.E., NIEROP, K.G., SIMPSON, M.J. (2021). Plant- or microbial-derived? A review on the molecular composition of stabilized soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry*, *156*, 108189. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2021.108189.

ARROUAYS, D., SABY, N.P., BOUKIR, H., JOLIVET, C., RATIÉ, C., SCHRUMPF, M., MERBOLD, L., GIELEN, B., GOGO, S., DELPIERRE, N., VINCENT, G., KLUMPP, K., LOUSTAU, D. (2018). Soil sampling and preparation for monitoring soil carbon. *International Agrophysics*, *32*(4), 633–643. https://doi.org/10.1515/intag-2017-0047.

BALESDENT, J., BASILE-DOELSCH, I., CHADOEUF, J., CORNU, S., DERRIEN, D., FEKIACOVA, Z., HATTÉ, C. (2018). Atmosphere–soil carbon transfer as a function of soil depth. *Nature*, *559*(7715), 599–602. https://doi.org/10.1038/s41586-018-0328-3.

BARTHÈS, B.G., BRUNET, D., FERRER, H., CHOTTE, J.-L., FELLER, C. (2006). Determination of total carbon and nitrogen content in a range of tropical soils using near infrared spectroscopy: Influence of replication and sample grinding and drying. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, *14*(5), 341–348. https://doi.org/10.1255/jnirs.686.

BASILE-DOELSCH, I., BALESDENT, J., PELLERIN, S. (2020). Reviews and syntheses: The mechanisms underlying carbon storage in soil. *Biogeosciences*, *17*(21), 5223–5242. https://doi.org/10.5194/bg-17-5223-2020.

BAUMANN, P. (2020). simplerspec: Soil and plant spectroscopic model building and prediction. Online verfügbar unter https://github.com/philipp-baumann/simplerspec.

BAUMANN, P., HELFENSTEIN, A., GUBLER, A., KELLER, A., MEULI, R.G., WÄCHTER, D., LEE, J., VISCARRA ROSSEL, R.A., SIX, J. (2021). Developing the Swiss mid-infrared soil spectral library for local estimation and monitoring. *SOIL*, *7*(2), 525–546. https://doi.org/10.5194/soil-7-525-2021.

BEGILL, N., DON, A., POEPLAU, C. (2023). No detectable upper limit of mineral-associated organic carbon in temperate agricultural soils. *Global change biology*, *29*(16), 4662–4669. https://doi.org/10.1111/gcb.16804.

BEHRENS, T. (15.02.2023). Aufbau einer spektralen Bibliothek für die Bestimmung von BodeneigenschAften mittels midDRIFTS (mündlich, persönl. Mitteilung).

BETTIGOLE, C., HANLE, J., KANE, D.A., PAGLIARO, Z., KOLODNEY, S., SZUHAY, S., CHANDLER, M., HERSH, E., WOOD, S.A., BASSO, B., GOODWIN, D.J., HARDY, S., WOLF, Z., COVEY, K.R. (2023). Optimizing sampling strategies for near-surface soil carbon inventory: One size doesn't fit all. *Soil Systems*, *7*(1), 27. https://doi.org/10.3390/soilsystems7010027.

BÖSCH, R.M., LAUX, M., WENZEL, W.W. (2023). Pedogenic controls of soil organic carbon stocks and stability beneath montane Norway spruce forests along a precipitation gradient. *Heliyon*, *9*(11), e21284. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21284.

BOSSIO, D.A., COOK-PATTON, S.C., ELLIS, P.W., FARGIONE, J., SANDERMAN, J., SMITH, P., WOOD, S.A., ZOMER, R.J., UNGER, M. VON, EMMER, I.M., GRISCOM, B.W. (2020). The role of soil carbon in natural climate solutions. *Nature Sustainability*, *3*(5), 391–398. https://doi.org/10.1038/s41893-020-0491-z.

BÜRGE, D. (2021). Temperaturgradientenmethode für die Bestimmung von Corg. Forschungsanstalten Agroscope, Zürich.

BÜRGE, D. (14.02.2023). Thermische Analyse des Corg-Gehalts von Böden nach DIN 19539 (mündlich, persönl. Mitteilung).

CAMARGO, L.A., AMARAL, L.R., REIS, A.A., BRASCO, T.L., MAGALHAES, P.S.G. (2022). Improving soil organic carbon mapping with a field-specific calibration approach through diffuse reflectance spectroscopy and machine learning algorithms. *Soil Use and Management*, *38*(1), 292–303. https://doi.org/10.1111/sum.12775.

CARR, S.J., DIGGENS, L.M., SPENCER, K.L. (2020). There is no such thing as 'undisturbed' soil and sediment sampling: sampler-induced deformation of salt marsh sediments revealed by 3D X-ray computed tomography. *Journal of Soils and Sediments*, *20*(7), 2960–2976. https://doi.org/10.1007/s11368-020-02655-7.

CARTER, M.R. und GREGORICH, E.G. (Hrsg.). (2007). *Soil sampling and methods of analysis* (Second edition). CRC Press Taylor und Francis Group. Online verfügbar unter https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=935909.

CÉCILLON, L., BAUDIN, F., CHENU, C., HOUOT, S., JOLIVET, R., KÄTTERER, T., LUTFALLA, S., MACDONALD, A., VAN OORT, F., PLANTE, A.F., SAVIGNAC, F., SOUCÉMARIANADIN, L.N., BARRÉ, P. (2018). A model based on Rock-Eval thermal analysis to quantify the size of the centennially persistent organic carbon pool in temperate soils. *Biogeosciences*, *15*(9), 2835–2849. https://doi.org/10.5194/bg-15-2835-2018.

CIAIS, P., REICHSTEIN, M., VIOVY, N., GRANIER, A., OGÉE, J., ALLARD, V., AUBINET, M., BUCHMANN, N., BERNHOFER, C., CARRARA, A., CHEVALLIER, F., NOBLET, N. DE, FRIEND, A. D., FRIEDLINGSTEIN, P., GRÜNWALD, T., HEINESCH, B., KERONEN, P., KNOHL, A., KRINNER, G., LOUSTAU, D., MANCA, G., MATTEUCCI, G., MIGLIETTA, F., OURCIVAL, J. M., PAPALE, D., PILEGAARD, K., RAMBAL, S., SEUFERT, G., SOUSSANA, J. F., SANZ, M. J., SCHULZE, E. D., VESALA, T.,

VALENTINI, R. (2005). Europe-wide reduction in primary productivity caused by the heat and drought in 2003. *Nature*, *437*(7058), 529–533. https://doi.org/10.1038/nature03972.

CLAYTON, C.R.I., MATTHEWS, M.C., SIMONS, N.E. (1995). Online verfügbar unter https://tunnel.ita-aites.org/media/k2/attachments/public/1_Site%20Investigation%20by%20Clayton%20FREE.pdf, zuletzt geprüft am 30.08.2023.

DANGAL, SHREE R.S., SANDERMAN, J. (2020). Is standardization necessary for sharing of a large mid-infrared soil spectral library. *Sensors (Basel, Switzerland)*, *20*(23). https://doi.org/10.3390/s20236729.

DANGAL, SHREE R.S., SANDERMAN, J., WILLS, S., RAMIREZ-LOPEZ, L. (2019). Accurate and precise prediction of soil properties from a large mid-infrared spectral library. *Soil Systems*, *3*(1), 11. https://doi.org/10.3390/soilsystems3010011.

DEISS, L., CULMAN, S.W., DEMYAN, M.S. (2020). Grinding and spectra replication often improves mid-DRIFTS predictions of soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, *84*(3), 914–929. https://doi.org/10.1002/saj2.20021.

DIN EN ISO 17184 (2014). Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff durch Nahinfrarotspektroskopie (NIRS).

DIN 19539 (2016). Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC400, ROC, TIC900) (DIN 19539). Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN EN 17505 (2024). Boden- und Abfallbeschaffenheit - Temperaturabhängige Unterscheidung von Gesamtkohlenstoff (TOC400, ROC, TIC900). Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN 32645 (2008). Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DON, A. und POEPLAU, C. (2023, 5. Februar). *SOMfractionation.o*rg. Online verfügbar unter https://www.somfractionation.org/, zuletzt geprüft am 02.05.2023.

DON, A., SEIDEL, F., LEIFELD, J., KÄTTERER, T., MARTIN, M., PELLERIN, S., EMDE, D., SEITZ, D., CHENU, C. (2024). Carbon sequestration in soils and climate change mitigation – Definitions and pitfalls. *Global change biology*, *30*(1), e16983. https://doi.org/10.1111/gcb.16983.

DUDEK, M., KABAŁA, C., ŁABAZ, B., MITUŁA, P., BEDNIK, M., MEDYNSKA-JURASZEK, A. (2021). Mid-infrared spectroscopy supports identification of the origin of organic matter in soils. *Land*, *10*(2), 215. https://doi.org/10.3390/land10020215.

ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GMBH (Hrsg.) (2022a). Data Bulletin: Beschreibung der Analysenparameter für soli TOC cube. Langenselbold.

ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GMBH (Hrsg.) (2022b). Data Bulletin: soli TOC cube – typische Einwaagen. Langenselbold.

FAO (2020). A protocol for measurement, monitoring, reporting and verification of soil organic carbon in agricultural landscapes: GSOC MRV Protocol. Rome. https://doi.org/10.4060/cb0509en.

FAO and IIASA (2023). Harmonized World Soil Database version 2.0. Rome and Laxenburg. https://doi.org/10.4060/cc3823en.

FORBERG, H. und BARTH, N. (2020). Boden-Dauerbeobachtungsprogramm des LfULG Sachsen. Standortcharakteristika. Online verfügbar unter https://www.boden.sachsen.de/download/STO.pdf.

FRANCOS, N., HELLER-PEARLSHTIEN, D., DEMATTÊ, J.A.M., VAN WESEMAEL, B., MILEWSKI, R., CHABRILLAT, S., TZIOLAS, N., SANZ DIAZ, A., YAGÜE BALLESTER, M.J., GHOLIZADEH, A., BEN-DOR, E. (2023). A spectral transfer function to harmonize existing soil spectral libraries generated by different protocols. *Applied and Environmental Soil Science*, *2023*, 1–17. https://doi.org/10.1155/2023/4155390.

FRANK, S., DETTMANN, U., HEIDKAMP, A., PIAYDA, A., OEHMKE, W., TIEMEYER, B. (2022). Methodenhandbuch zu den Gelände- und Laborarbeiten für den Aufbau des deutschlandweiten Moorbodenmonitorings für den Klimaschutz (MoMoK). Teil 1: Offenland. Version 1.0. Thünen Working Paper Nr. 199, Braunschweig.

GAUDARÉ, U., KUHNERT, M., SMITH, P., MARTIN, M., BARBIERI, P., PELLERIN, S., NESME, T. (2023). Soil organic carbon stocks potentially at risk of decline with organic farming expansion. *Nature Climate Change*, *13*(7), 719–725. https://doi.org/10.1038/s41558-023-01721-5.

GE, Y., MORGAN, C.L., GRUNWALD, S., BROWN, D.J., SARKHOT, D.V. (2011). Comparison of soil reflectance spectra and calibration models obtained using multiple spectrometers. *Geoderma*, *161*(3-4), 202–211. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.12.020.

GEORGIOU, K., JACKSON, R.B., VINDUŠKOVÁ, O., ABRAMOFF, R.Z., AHLSTRÖM, A., FENG, W., HARDEN, J.W., PELLEGRINI, A.F.A., POLLEY, H.W., SOONG, J.L., RILEY, W.J., TORN, M. (2022). Global stocks and capacity of mineral-associated soil organic carbon. *Nature Communications*, *13*(1), 3797. https://doi.org/10.1038/s41467-022-31540-9.

GRÜNWALD, T., COTTA-SCHMIDT, C., KALBITZ, K., BERNHOFER, C. (2021). Kohlenstoffbindung in Böden: C-Speicherung und -Freisetzung aus Böden unter landwirtschaftlicher und forstlicher Nutzung. Schriftenreihe des LfULG, Heft 13/2021. Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie. https://doi.org/10.4126/FRL01-006430582.

GUBLER, A., WÄCHTER, D., SCHWAB, P., MÜLLER, M., KELLER, A. (2019). Twenty-five years of observations of soil organic carbon in Swiss croplands showing stability overall but with some divergent trends. *Environmental monitoring and assessment*, *191*(5), 277. https://doi.org/10.1007/s10661-019-7435-y.

GUERRERO, C., ZORNOZA, R., GÓMEZ, I., MATAIX-BENEYTO, J. (2010). Spiking of NIR regional models using samples from target sites: Effect of model size on prediction accuracy. *Geoderma*, *158*(1-2), 66–77. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.12.021.

GUTIERREZ, S., GRADOS, D., MØLLER, A.B., CARVALHO GOMES, L. DE, BEUCHER, A.M., GIANNINI-KURINA, F., JONGE, L.W. DE, GREVE, M.H. (2023). Unleashing the sequestration potential of soil organic carbon under climate and land use change scenarios in Danish agroecosystems. *The Science of the total environment*, *905*, 166921. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166921.

HELFENSTEIN, A., BAUMANN, P., ROSSEL, R.V., GUBLER, A., OECHSLIN, S., SIX, J. (2021). Quantifying soil carbon in temperate peatlands using a mid-IR soil spectral library. *SOIL*, *7*(1), 193–215. https://doi.org/10.5194/soil-7-193-2021.

HELFRICH, M., FLESSA, H., DREVES, A., LUDWIG, B. (2010). Is thermal oxidation at different temperatures suitable to isolate soil organic carbon fractions with different turnover? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *173*(1), 61–66. https://doi.org/10.1002/jpln.200700280.

HENGL, T., MENDES DE JESUS, J., HEUVELINK, G.B.M., RUIPEREZ GONZALEZ, M., KILIBARDA, M., BLAGOTIĆ, A., SHANGGUAN, W., WRIGHT, M.N., GENG, X., BAUER-MARSCHALLINGER, B., GUEVARA, M.A., VARGAS, R., MACMILLAN, R.A., BATJES, N.H., LEENAARS, J.G.B., RIBEIRO, E., WHEELER, I., MANTEL, S., KEMPEN, B. (2017). SoilGrids250m: Global gridded soil information based on machine learning. *PloS one*, *12*(2), e0169748. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0169748.

HOHENBRINK, T.L., JACKISCH, C., DURNER, W., GERMER, K., IDEN, S.C., KREISELMEIER, J., LEUTHER, F., METZGER, J.C., NASERI, M., PETERS, A. (2023). Soil water retention and hydraulic conductivity measured in a wide saturation range. *Earth System Science Data*, *15*(10), 4417–4432. https://doi.org/10.5194/essd-15-4417-2023.

ICOS ECOSYSTEM THEMATIC CENTRE (2023). Instructions for soil sampling and preparation for monitoring the soil organic carbon and nitrogen: Version 20230526. Online verfügbar unter https://fileshare.icos-cp.eu/s/wBy6bRajnyWqt8F.

IPCC (2019). Climate Change and Land: An IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems. Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/9781009157988.

IUSS WORKING GROUP (2015). *World reference base for soil resources 2014*. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. Update 2015. *World Soil Resources Report: Bd. 106*. FAO.

JACKISCH, C., ANGERMANN, L., ALLROGGEN, N., SPRENGER, M., BLUME, T., TRONICKE, J., ZEHE, E. (2017). Form and function in hillslope hydrology: in situ imaging and characterization of flow-relevant structures.

Hydrology and Earth System Sciences, *21*(7), 3749–3775. https://doi.org/10.5194/hess-21-3749-2017.

JACOBS, A., FLESSA, H., DON, A. (2018). Landwirtschaftlich genutzte Böden in Deutschland: Ergebnisse der Bodenzustandserhebung. Thünen Report 64, Braunschweig. https://doi.org/10.3220/REP1542818391000.

JONES, A., FERNÁNDEZ-UGALDE, O., SCARPA, S. (2020). LUCAS 2015 topsoil survey: presentation of dataset and results: EUR 30332 EN. Publications Office of the European Union, Luxembourg. https://doi.org/10.2760/616084.

JUST, C., POEPLAU, C., DON, A., VAN WESEMAEL, B., KÖGEL-KNABNER, I., WIESMEIER, M. (2021). A simple approach to isolate slow and fast cycling organic carbon fractions in Central European soils – Importance of dispersion method. *Frontiers in Soil Science*, *1*, Artikel 692583. https://doi.org/10.3389/fsoil.2021.692583.

KANARI, E., CÉCILLON, L., BAUDIN, F., CLIVOT, H., FERCHAUD, F., HOUOT, S., LEVAVASSEUR, F., MARY, B., SOUCÉMARIANADIN, L., CHENU, C., BARRÉ, P. (2022). A robust initialization method for accurate soil organic carbon simulations. *Biogeosciences*, *19*(2), 375–387. https://doi.org/10.5194/bg-19-375-2022.

KNOTTERS, M., TEULING, K., REIJNEVELD, A., LESSCHEN, J.P., KUIKMAN, P. (2022). Changes in organic matter contents and carbon stocks in Dutch soils, 1998–2018. *Geoderma*, *414*, 115751. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.115751.

KÖGEL-KNABNER, I. und RUMPEL, C. (2018). Advances in molecular approaches for understanding soil organic matter composition, origin, and turnover: A historical overview. In: Sparks, D.L. (Hrsg.). *Advances in Agronomy.* Bd. 149, S. 1–48. Academic Press, Amsterdam. Elsevier. https://doi.org/10.1016/bs.agron.2018.01.003.

KROGH, L., NOERGAARD, A., HERMANSEN, M., GREVE, M.H., BALSTROEM, T., BREUNING-MADSEN, H. (2003). Preliminary estimates of contemporary soil organic carbon stocks in Denmark using multiple datasets and four scaling-up methods. *Agriculture, Ecosystems und Environment*, *96*(1-3), 19–28. https://doi.org/10.1016/S0167-8809(03)00016-1.

KSSL / SOIL SURVEY STAFF (2022). Kellog Soil Survey Laboratory methods manual part one: Current methods. Soil Survey Investigations Report Nr. 42, version 6.0, U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service. https://www.nrcs.usda.gov/sites/default/files/2023-01/SSIR42.pdf.

KUHN, M. (2008). Building predictive models in R using the caret package. *Journal of Statistical Software*, *28*(5). https://doi.org/10.18637/jss.v028.i05.

KUHN, M. und QUINLAN, R. (2023). Cubist: Rule- and instance-based regression modeling. Online verfügbar unter https://CRAN.R-project.org/package=Cubist.

LAUB, M., BLAGODATSKY, S., NKWAIN, Y.F., CADISCH, G. (2019). Soil sample drying temperature affects specific organic mid-DRIFTS peaks and quality indices. *Geoderma*, *355*, 113897. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113897.

LAVALLEE, J.M., SOONG, J.L., COTRUFO, M.F. (2020). Conceptualizing soil organic matter into particulate and mineral-associated forms to address global change in the 21st century. *Global change biology*, *26*(1), 261–273. https://doi.org/10.1111/gcb.14859.

LE GUILLOU, F., WETTERLIND, W., VISCARRA ROSSEL, R.A., HICKS, W.S., GRUNDY, M., TUOMI, S. (2015). How does grinding affect the mid-infrared spectra of soil and their multivariate calibrations to texture and organic carbon? *Soil Research*, *53*(8), 913. https://doi.org/10.1071/SR15019.

LEBERT, M., BRUNOTTE, J., SOMMER, C. (2004). Ableitung von Kriterien zur Charakterisierung einer schädlichen Bodenveränderung, entstanden durch nutzungsbedingte Verdichtung von Böden/Regelungen zur Gefahrenabwehr. UBA-Texte 46/04. Institut für Betriebstechnik und Bauforschung der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig (FAL). Online verfügbar unter https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2831.pdf.

LEHMANN, J. und KLEBER, M. (2015). The contentious nature of soil organic matter. *Nature*, *528*(7580), 60–68. https://doi.org/10.1038/nature16069.

LEVY, P., BENTLEY, L., DANKS, P., EMMETT, B., GARBUTT, A., HEMING, S., HENRYS, P., KEITH, A.M., LEBRON, I., MCNAMARA, N., PYWELL, R., REDHEAD, J., ROBINSON, D., WICKENDEN, A. (2024). The effects of land use on soil carbon stocks in the UK. *Biogeosciences*, *21*(19), 4301–4315. https://doi.org/10.5194/bg-21-4301-2024.

LILAND, K.H., MEVIK, B.-H., WEHRENS, R. (2023). pls: Partial least squares and principal component regression. Online verfügbar unter https://CRAN.R-project.org/package=pls.

LIN, L.I.-K. (1989). A concordance correlation coefficient to evaluate reproducibility. *Biometrics*, *45*(1), 255. https://doi.org/10.2307/2532051.

LIPTZIN, D., NORRIS, C.E., CAPPELLAZZI, S.B., BEAN, G.M., COPE, M., GREUB, K.L., RIEKE, E.L., TRACY, P.W., ABERLE, E., ASHWORTH, A., BAÑUELOS TAVAREZ, O., BARY, A.I., BAUMHARDT, R.L., BORBÓN GRACIA, A., BRAINARD, D.C., BRENNAN, J.R., BRIONES REYES, D., BRUHJELL, D., CARLYLE, C.N., … HONEYCUTT, C.W. (2022). An evaluation of carbon indicators of soil health in long-term agricultural experiments. *Soil Biology and Biochemistry*, *172*, 108708. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2022.108708.

LOBSEY, C.R., VISCARRA ROSSEL, R.A., ROUDIER, P., HEDLEY, C.B. (2017). rs-local data-mines information from spectral libraries to improve local calibrations. *European Journal of Soil Science*, *68*(6), 840–852. https://doi.org/10.1111/ejss.12490.

LOOS, A. (04.10.2023). Beantwortung von Fragen zum soliTOC. Elementar Kundendienst (schriftlich, persönl. Mitteilung).

LORENZ, K. und LAL, R. (2016). Soil Organic Carbon – An appropriate indicator to monitor trends of land and soil degradation within the SDG framework? UBA-Texte 77/2016. Carbon Management & Sequestration Center, School of Environment and Natural Resources, Ohio State University, Columbus, Ohia, USA.

MAN, M., DEEN, B., DUNFIELD, K.E., WAGNER-RIDDLE, C., SIMPSON, M.J. (2021). Altered soil organic matter composition and degradation after a decade of nitrogen fertilization in a temperate agroecosystem. *Agriculture, Ecosystems und Environment*, *310*, 107305. https://doi.org/10.1016/j.agee.2021.107305.

MARGENOT, A.J., CALDERÓN, F.J., GOYNE, K.W., MUKOME, F., PARIKH, S.J. (2016). IR spectroscopy, soil analysis applications. In: Lindon, J.C., Tranter, G.E., Koppenaal, D.W. (Hrsg.). *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Elsevier Science. San Diego. S.448–454. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12170-5.

MITCHELL, P.J., SIMPSON, A.J., SOONG, R., SIMPSON, M.J. (2015). Shifts in microbial community and water-extractable organic matter composition with biochar amendment in a temperate forest soil. *Soil Biology and Biochemistry*, *81*, 244–254. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2014.11.017.

NATALI, C., BIANCHINI, G., CARLINO, P. (2020). Thermal stability of soil carbon pools: Inferences on soil nature and evolution. *Thermochimica Acta*, *683*, 178478. https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178478.

NG, W., MINASNY, B., MONTAZEROLGHAEM, M., PADARIAN, J., FERGUSON, R., BAILEY, S., MCBRATNEY, A.B. (2019). Convolutional neural network for simultaneous prediction of several soil properties using visible/near-infrared, mid-infrared, and their combined spectra. *Geoderma*, *352*, 251–267. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.06.016.

NOCITA, M., STEVENS, A., VAN WESEMAEL, B., AITKENHEAD, M., BACHMANN, M., BARTHÈS, B., BEN DOR, E., BROWN, D.J., CLAIROTTE, M., CSORBA, A., DARDENNE, P., DEMATTÊ, J.A.M., GENOT, V., GUERRERO, C., KNADEL, M., MONTANARELLA, L., NOON, C., RAMIREZ-LOPEZ, L., ROBERTSON, J., SAKAI, H., SORIANO-DISLA, J.M., SHEPHERD, K. D., STENBERG, B., TOWETT, E.K., VARGAS, R., WETTERLIND, J. (2015). Soil spectroscopy: An alternative to wet chemistry for soil monitoring. In: Sparks, D.L. (Hrsg.). *Advances in Agronomy*. Bd. 132, S. 139–159. Academic Press, Amsterdam. Elsevier. https://doi.org/10.1016/bs.agron.2015.02.002.

OGLE, S.M., BREIDT, F.J., DEL GROSSO, S., GURUNG, R., MARX, E., SPENCER, S., WILLIAMS, S., MANNING, D. (2023). Counterfactual scenarios reveal historical impact of cropland management on soil organic carbon stocks in the United States. *Scientific Reports*, *13*(1), 14564. https://doi.org/10.1038/s41598-023-41307-x.

POEPLAU, C., DON, A., FLESSA, H. (2022). Bodenzustandserhebung Landwirtschaft (Project brief 2022/02). Johann Heinrich von Thünen-Institut.

POEPLAU, C., DON, A., SIX, J., KAISER, M., BENBI, D., CHENU, C., COTRUFO, M.F., DERRIEN, D., GIOACCHINI, P., GRAND, S., GREGORICH, E., GRIEPENTROG, M., GUNINA, A., HADDIX, M.L., KUZYAKOV, Y., KÜHNEL, A., MACDONALD, L.M., SOONG, J., TRIGALET, S., VERMEIRE, M.-L., ROVIRA, P., VAN WESEMAEL, B., WIESMEIER, M., YEASMIN, S., YEVDOKIMOV, I., NIEDER, R. (2018). Isolating organic carbon fractions with varying turnover rates in temperate agricultural soils – A comprehensive method comparison. *Soil Biology and Biochemistry*, *125*, 10–26. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.06.025.

POEPLAU, C., JACOBS, A., DON, A., VOS, C., SCHNEIDER, F., WITTNEBEL, M., TIEMEYER, B., HEIDKAMP, A., PRIETZ, R., FLESSA, H. (2020). Stocks of organic carbon in German agricultural soils—Key results of the first comprehensive inventory. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *183*(6), 665–681. https://doi.org/10.1002/jpln.202000113.

POEPLAU, C., PRIETZ, R., DON, A. (2022). Plot-scale variability of organic carbon in temperate agricultural soils—Implications for soil monitoring. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *185*(3), 403–416. https://doi.org/10.1002/jpln.202100393.

POEPLAU, C., VOS, C., DON, A. (2017). Soil organic carbon stocks are systematically overestimated by misuse of the parameters bulk density and rock fragment content. *SOIL*, *3*(1), 61–66. https://doi.org/10.5194/soil-3-61-2017.

POTASH, E., GUAN, K., MARGENOT, A.J., LEE, D., BOE, A., DOUGLASS, M., HEATON, E., JANG, C., JIN, V. L., LI, N., MITCHELL, R., NAMOI, N., SCHMER, M., WANG, S., ZUMPF, C. (2023). Multi-site evaluation of stratified and balanced sampling of soil organic carbon stocks in agricultural fields. *Geoderma*, *438*, 116587. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2023.116587.

R CORE TEAM (2023). R: A language and environment for statistical computing [computer software]. https://www.R-project.org/.

RABEN, G., ANDREAE, H., KARST, H., SYMOSSEK, F., LEUBE, F. (2004). Bodenzustandserhebung (BZE) in den sächsischen Wäldern. Schriftenreihe des Landesforstpräsidiums, Heft 28/2004. Graupa.

RAMÍREZ, P.B., CALDERÓN, F.J., HADDIX, M.L., LUGATO, E., COTRUFO, M.F. (2021). Using diffuse reflectance spectroscopy as a high throughput method for quantifying soil C and N and their distribution in particulate and mineral-associated organic matter fractions. *Frontiers in Environmental Science*, *9*, 634472. https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.634472.

RAMIREZ-LOPEZ, L., BEHRENS, T., SCHMIDT, K., STEVENS, A., DEMATTÊ, J.A.M., SCHOLTEN, T. (2013). The spectrum-based learner: A new local approach for modeling soil vis-NIR spectra of complex datasets. *Geoderma*, *195*, 268–279. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.12.014.

RAMIREZ-LOPEZ, L., STEVENS, A., ORELLANO, C., ROSSEL, R.V., SHEN, Z., WADOUX, A.M.-C., BREURE, T. (2023). resemble*: Regression and similarity evaluation for memory-based learning in spectral chemometrics*. Online verfügbar unter https://cran.r-project.org/web/packages/resemble/index.html.

REEVES, J.B., FRANCIS, B.A., HAMILTON, S.K. (2005). Specular reflection and diffuse reflectance spectroscopy of soils. *Applied Spectroscopy*, *59*(1), 39–46. https://doi.org/10.1366/0003702052940431.

RENNERT, T. und HERRMANN, L. (2022). Thermal-gradient analysis of soil organic matter using an elemental analyser – A tool for qualitative characterization? *Geoderma*, *425*, 116085. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116085.

ROBINSON, D.A., ALISON, J., ANDREWS, C., BRENTEGANI, M., CHETIU, N., DART, S., EMMETT, B.A., FITOS, E., GARBUTT, R.A., GRAY, A., HENRYS, P.A., HUNT, A., KEENAN, P.O., KEITH, A.M., KOBLIZEK, E., LEBRON, I., MILLANI LOPES MAZZETTO, J., PALLETT, D.W., PEREIRA, M.G., PINDER, A., ROSE, R.J., ROWE, R.L., SCARLETT, P., SEATON, F., SMART, S.M., TOWILL, J., WAGNER, M., WILLIAMS, B., WOOD, C.M. (2019). Topsoil physico-chemical properties from the UKCEH Countryside Survey, Great Britain. NERC EDS Environmental Information Data Centre. https://doi.org/10.5285/AAADA12B-0AF0-44BA-8FFC-5E07F410F435.

ROMÁN DOBARCO, M., WADOUX, A.M.-C., MALONE, B., MINASNY, B., MCBRATNEY, A.B., SEARLE, R. (2023). Mapping soil organic carbon fractions for Australia, their stocks, and uncertainty. *Biogeosciences*, *20*(8), 1559–1586. https://doi.org/10.5194/bg-20-1559-2023.

SAENGER, A., CÉCILLON, L., POULENARD, J., BUREAU, F., DANIÉLI, S. DE, GONZALEZ, J.-M., BRUN, J.-J. (2015). Surveying the carbon pools of mountain soils: A comparison of physical fractionation and Rock-Eval pyrolysis. *Geoderma*, *241-242*, 279–288. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.12.001.

SAFANELLI, J.L., HENGL, T., SANDERMAN, J., PARENTE, L. (2021). Open soil spectral library (training data and calibration models). Vorab-Onlinepublikation. https://doi.org/10.5281/zenodo.7599269.

SAFANELLI, J.L., SANDERMAN, J., BLOOM, D., TODD-BROWN, K., PARENTE, L.L., HENGL, T., ADAM, S., ALBINET, F., BEN-DOR, E., BOOT, C.M., BRIDSON, J.H., CHABRILLAT, S., DEISS, L., DEMATTÊ, J.A.M., SCOTT DEMYAN, M., DERCON, G., DOETTERL, S., VAN EGMOND, F., FERGUSON, R., . . . ŻELAZNY, W.R. (2023). An interlaboratory comparison of mid-infrared spectra acquisition: Instruments and procedures matter. *Geoderma*, *440*, 116724. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2023.116724.

SANDERMAN, J., SAVAGE, K., DANGAL, S.R. (2020). Mid-infrared spectroscopy for prediction of soil health indicators in the United States. *Soil Science Society of America Journal*, *84*(1), 251–261. https://doi.org/10.1002/saj2.20009.

SANDERMAN, J., SMITH, C., SAFANELLI, J.L., MORGAN, C.L., ACKERMAN, J., LOOKER, N., MATHERS, C., KEATING, R., KUMAR, A.A. (2023). Diffuse reflectance mid-infrared spectroscopy is viable without fine milling. *Soil Security*, *13*, 100104. https://doi.org/10.1016/j.soisec.2023.100104.

SCHERER, V. und KREHER, M. (2025). Wissenschaftliche Studie zur Vorbereitung eines Monitorings der Kohlenstoffspeicherung der Böden relevanter Landnutzungssysteme in Sachsen und ihrer flächenhaften Darstellung (Vorstudie C-Monitoring). Los 2: Landesweite Abschätzung und Darstellung der C-Vorräte. Schriftenreihe des LfULG, Heft 13/2025. Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie.

SCHIEDUNG, M., BARRÉ, P., POEPLAU, C. (2024). The impact of land use change on soil organic carbon pools: A multi-method assessment, *EGU General Assembly 2024*(EGU24-1635). https://doi.org/10.5194/egusphere-egu24-1635.

SCHIEDUNG, M., DON, A., WORDELL-DIETRICH, P., ALCÁNTARA, V., KUNER, P., GUGGENBERGER, G. (2017). Thermal oxidation does not fractionate soil organic carbon with differing biological stabilities. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *180*(1), 18–26. https://doi.org/10.1002/jpln.201600172.

SCHRUMPF, M., SCHUMACHER, J., SCHÖNING, I., SCHULZE, E.-D. (2008). Monitoring carbon stock changes in European soils: Process understanding and sampling strategies. In: Caldwell, M.M., Heldmaier, G., Jackson, R.B., Lange, O.L., Mooney, H.A., Schulze, E.-D., Sommer, U., Dolman, A.J., Valentini, R., Freibauer, A. (Hrsg.), *Ecological Studies. The Continental-Scale Greenhouse Gas Balance of Europe*. Bd. 203, S. 153–189. Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-0-387-76570-9_9.

SEBAG, D., DISNAR, J.R., GUILLET, B., DI GIOVANNI, C., VERRECCHIA, E.P., DURAND, A. (2006). Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science*, *57*(3), 344–355. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00745.x.

SEBAG, D., VERRECCHIA, E.P., CÉCILLON, L., ADATTE, T., ALBRECHT, R., AUBERT, M., BUREAU, F., CAILLEAU, G., COPARD, Y., DECAENS, T., DISNAR, J.-R., HETÉNYI, M., NYILAS, T., TROMBINO, L. (2016). Dynamics of soil organic matter based on new Rock-Eval indices. *Geoderma*, *284*, 185–203. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.08.025.

SEIDEL, M., HUTENGS, C., LUDWIG, B., THIELE-BRUHN, S., VOHLAND, M. (2019). Strategies for the efficient estimation of soil organic carbon at the field scale with vis-NIR spectroscopy: Spectral libraries and spiking vs. local calibrations. *Geoderma*, *354*, 113856. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.07.014.

SEYBOLD, C.A., FERGUSON, R., WYSOCKI, D., BAILEY, S., ANDERSON, J., NESTER, B., SCHOENEBERGER, P., WILLS, S., LIBOHOVA, Z., HOOVER, D., THOMAS, P. (2019). Application of Mid-Infrared Spectroscopy in Soil Survey. *Soil Science Society of America Journal*, *83*(6), 1746–1759. https://doi.org/10.2136/sssaj2019.06.0205.

SHI, Z., ALLISON, S.D., HE, Y., LEVINE, P.A., HOYT, A.M., BEEM-MILLER, J., ZHU, Q., WIEDER, W. ., TRUMBORE, S., RANDERSON, J.T. (2020). The age distribution of global soil carbon inferred from radiocarbon measurements. *Nature Geoscience*, *13*(8), 555–559. https://doi.org/10.1038/s41561-020-0596-z.

SIGNORELL, A. (2023). DescTools: Tools for Descriptive Statistics. Online verfügbar unter https://CRAN.R-project.org/package=DescTools.

SPECKERT, T.C., SUREMANN, J., GAVAZOV, K., SANTOS, M.J., HAGEDORN, F., WIESENBERG, G.L.B. (2023). Soil organic carbon stocks did not change after 130 years of afforestation on a former Swiss Alpine pasture. *SOIL*, *9*(2), 609–621. https://doi.org/10.5194/soil-9-609-2023.

SPENCER, S., OGLE, S.M., BREIDT, F.J., GOEBEL, J.J., PAUSTIAN, K. (2011). Designing a national soil carbon monitoring network to support climate change policy: a case example for US agricultural lands. *Greenhouse Gas Measurement and Management*, *1*(3-4), 167–178. https://doi.org/10.1080/20430779.2011.637696.

STENBERG, B., VISCARRA ROSSEL, R.A., MOUAZEN, A.M., WETTERLIND, J. (2010). Visible and near infrared spectroscopy in soil science. In: Sparks, D.L. (Hrsg.). Advances in Agronomy. Bd. 107, S. 163–215. Academic Press, Amsterdam. Elsevier. https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)07005-7.

STEVENS, A. und RAMIREZ-LOPEZ, L. (2022). An introduction to the prospectr package. Online verfügbar unter https://cran.r-project.org/web/packages/prospectr/index.html.

STOLBOVOY, V., MONTANARELLA, L., FILIPPI, N., SELVARADJOU, S. (2005). Soil Sampling Protocol to Certify the Changes of Organic Carbon Stock in Mineral Soils of the European Union. EUR 21576 EN. Office for Official Publications of the European Union, Luxembourg.

STONER, S.W., SCHRUMPF, M., HOYT, A.M., SIERRA, C.A., DOETTERL, S., GALY, V., TRUMBORE, S. (2022). How well does ramped thermal oxidation quantify the age distribution of soil carbon? Assessing thermal stability of physically and chemically fractionated soil organic matter. Preprint. EGUsphere. https://doi.org/10.5194/egusphere-2022-624.

THÜNEN (2023). Bodenzustandserhebung Landwirtschaft (BZE-LW): Methodik. Johann Heinrich von Thünen-Institut (Hrsg.), Braunschweig, zuletzt geprüft am 05.02.2023. https://www.thuenen.de/de/fachinstitute/agrarklimaschutz/projekte/bodenzustandserhebung-landwirtschaft-bze-lw/methodik.

TIEMEYER, B., DETTMANN, U., PIAYDA, A., FRANK, S. (2022). Aufbau eines deutschlandweiten Moorbodenmonitorings für den Klimaschutz (MoMoK). Teil 1: Offenland (Project brief 2022/38). Johann Heinrich von Thünen-Institut.

TIFAFI, M., GUENET, B., HATTÉ, C. (2018). Large differences in global and regional total soil carbon stock estimates based on SoilGrids, HWSD, and NCSCD: Intercomparison and evaluation based on field data from USA, England, Wales, and France. *Global biogeochemical cycles*, *32*(1), 42–56. https://doi.org/10.1002/2017GB005678.

VOHLAND, M., BESOLD, J., HILL, J., FRÜND, H.-C. (2011). Comparing different multivariate calibration methods for the determination of soil organic carbon pools with visible to near infrared spectroscopy. *Geoderma*, *166*(1), 198–205. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.08.001.

VUONG, T.X. (2015). Highly resolved thermal analysis as a tool for simultaneous quantification of total carbon, organic carbon, inorganic carbon and soil organic carbon fractions in landscapes. Dissertation, Georg-August University School of Science, Göttingen.

WADOUX, A.M.-C. (2023, 28. März). Quantitative analysis of infared spectroscopy data for soil and plant sciences: SPEC01. Online verfügbar unter https://www.prstatistics.com/.

WADOUX, A.M.-C., MALONE, B., MINASNY, B., FAJARDO, M., MCBRATNEY, A.B. (2021). Soil spectral inference with R: Analysing digital soil spectra using the R programming environment (1st ed. 2021). *Progress in Soil Science*. Springer International Publishing, Imprint Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-64896-1.

WALTER, K., DON, A., TIEMEYER, B., FREIBAUER, A. (2016). Determining soil bulk density for carbon stock calculations: A systematic method comparison. *Soil Science Society of America Journal*, *80*(3), 579–591. https://doi.org/10.2136/sssaj2015.11.0407.

WELLBROCK, N., MAKOWSKI, V., BIELEFELDT, J., DÜHNELT, P., GRÜNEBERG, E., BIENERT, O., BLUM, U., DRESCHER-LARRES, K., EICKENSCHEIDT, N., EVERS, J., FALK, W., GREVE, M., HARTMANN, P., HENRY, J., JACOB, F., MARTIN, J., MILBERT, G., RIEK, W., RÜCKAMP, D., SCHILLI, C., SCHWERHOFF, J., SÜß, R. (2022). Arbeitsanleitung für die dritte Bodenzustandserhebung im Wald (BZE III). Thünen Working Paper Nr. 195, Braunschweig.

WETTERLIND, J., VISCARRA ROSSEL, R.A., STEFFENS, M. (2022). Diffuse reflectance spectroscopy characterises the functional chemistry of soil organic carbon in agricultural soils. *European Journal of Soil Science*, *73*(4). https://doi.org/10.1111/ejss.13263.

WICKHAM, H., AVERICK, M., BRYAN, J., CHANG, W., MCGOWAN, L., FRANÇOIS, R., GROLEMUND, G., HAYES, A., HENRY, L., HESTER, J., KUHN, M., PEDERSEN, T., MILLER, E., BACHE, S., MÜLLER, K., OOMS, J., ROBINSON, D., SEIDEL, D., SPINU, V., TAKAHASHI, K., VAUGHAN, D., WILKE, C., WOO, K., YUTANI, H. (2019). Welcome to the Tidyverse. *Journal of Open Source Software*, *4*(43), 1686. https://doi.org/10.21105/joss.01686.

WIESMEIER, M., POEPLAU, C., SIERRA, C.A., MAIER, H., FRÜHAUF, C., HÜBNER, R., KÜHNEL, A., SPÖRLEIN, P., GEUß, U., HANGEN, E., SCHILLING, B., LÜTZOW, M. VON, KÖGEL-KNABNER, I. (2016). Projected loss of soil organic carbon in temperate agricultural soils in the 21(st) century: effects of climate change and carbon input trends. *Scientific Reports*, *6*, 32525. https://doi.org/10.1038/srep32525.

WILKINSON, M.D., DUMONTIER, M., AALBERSBERG, I.J.J., APPLETON, G., AXTON, M., BAAK, A., BLOMBERG, N., BOITEN, J.-W., DA SILVA SANTOS, L.B., BOURNE, P.E., BOUWMAN, J., BROOKES, A.J., CLARK, T., CROSAS, M., DILLO, I., DUMON, O., EDMUNDS, S., EVELO, C.T., FINKERS, R., … MONS, B. (2016). The FAIR Guiding Principles for scientific data management and stewardship. *Scientific data*, *3*, 160018. https://doi.org/10.1038/sdata.2016.18.

WUEST, S.B. (2014). Seasonal Variation in Soil Organic Carbon. *Soil Science Society of America Journal*, *78*(4), 1442–1447. https://doi.org/10.2136/sssaj2013.10.0447.

ŻELAZNY, W.R. und ŠIMON, T. (2022). Calibration Spiking of MIR-DRIFTS Soil Spectra for Carbon Predictions Using PLSR Extensions and Log-Ratio Transformations. *Agriculture*, *12*(5), 682. https://doi.org/10.3390/agriculture12050682.

ZIMMERMANN, M., LEIFELD, J., FUHRER, J. (2007). Quantifying soil organic carbon fractions by infrared-spectroscopy. *Soil Biology and Biochemistry*, *39*(1), 224–231. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.07.010.

A 1 Schematische Darstellung der Workflows

Probenaufbereitung und Analytik

Ablauf der Aufbereitungsschritte (Abbildung A 1): Neue Proben (grau) im Allgemeinen sowie die Proben der Frischprobenahme im September 2023 (grün) werden zunächst luftgetrocknet und gesiebt. Für den Feinboden wird ein Aliquot zur vollständigen Trocknung entnommen. Das ermittelte Atro-Gewicht wird zur Bestimmung der Trockenrohdichte auf die gesamte Probe bezogen. Analog wird ein Aliquot zur Korngrößenbestimmung und für die Kohlenstoff-Analytik / Spektroskopie entnommen. Das Aliquot für die Analytik wird mit einer Kugelmühle aufbereitet. Die C-Analytik erfolgt mit dem soliTOC cube nach DIN 19539 / EN DIN 17505. Sofern Referenzdaten verfügbar sind, können aufgezeichnete Spektren in die spektrale Datenbank aufgenommen werden. Unter Anwendung von kalibrierten Modellen können nicht gemessene Bodeneigenschaften vorhergesagt werden.

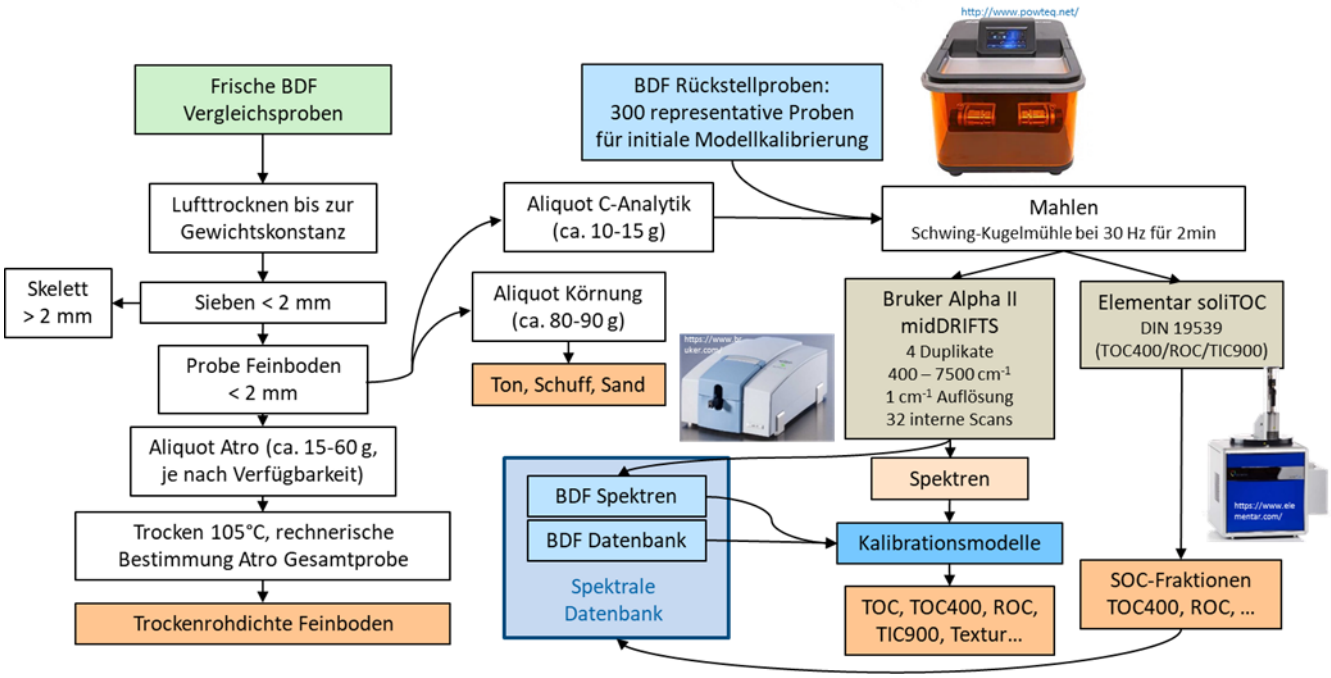


Abbildung A 1: Schematische Darstellung der Probenaufbereitungs- und Analyseschritte im Labor.

Modellkalibration und Evaluierung

Das Schema in Abbildung A 2 beschreibt den allgemeinen Workflow von der Aufbereitung der Spektren in die einzelnen Pre-Processing-Sets und der Transformation der Referenzdaten, der Sampling- und Validierungsstrategie bis hin zur Auswahl der besten Modelle.

Trainingsdaten werden durch ein quantilgestaffeltes, zufälliges Sampling von den log-transformierten oder untransformierten Referenzdaten in Kombination mit einem der verschieden aufbereiteten spektralen Datensätze gebildet. Dabei werden 75 % der Daten als Training- und 25 % als Testsets verwendet.

Die Auswahl der besten Kombination aus Pre-Processing der Spektren und Transformation der Referenzdaten wird anhand des RMSEP für die Testdaten ausgewählt.

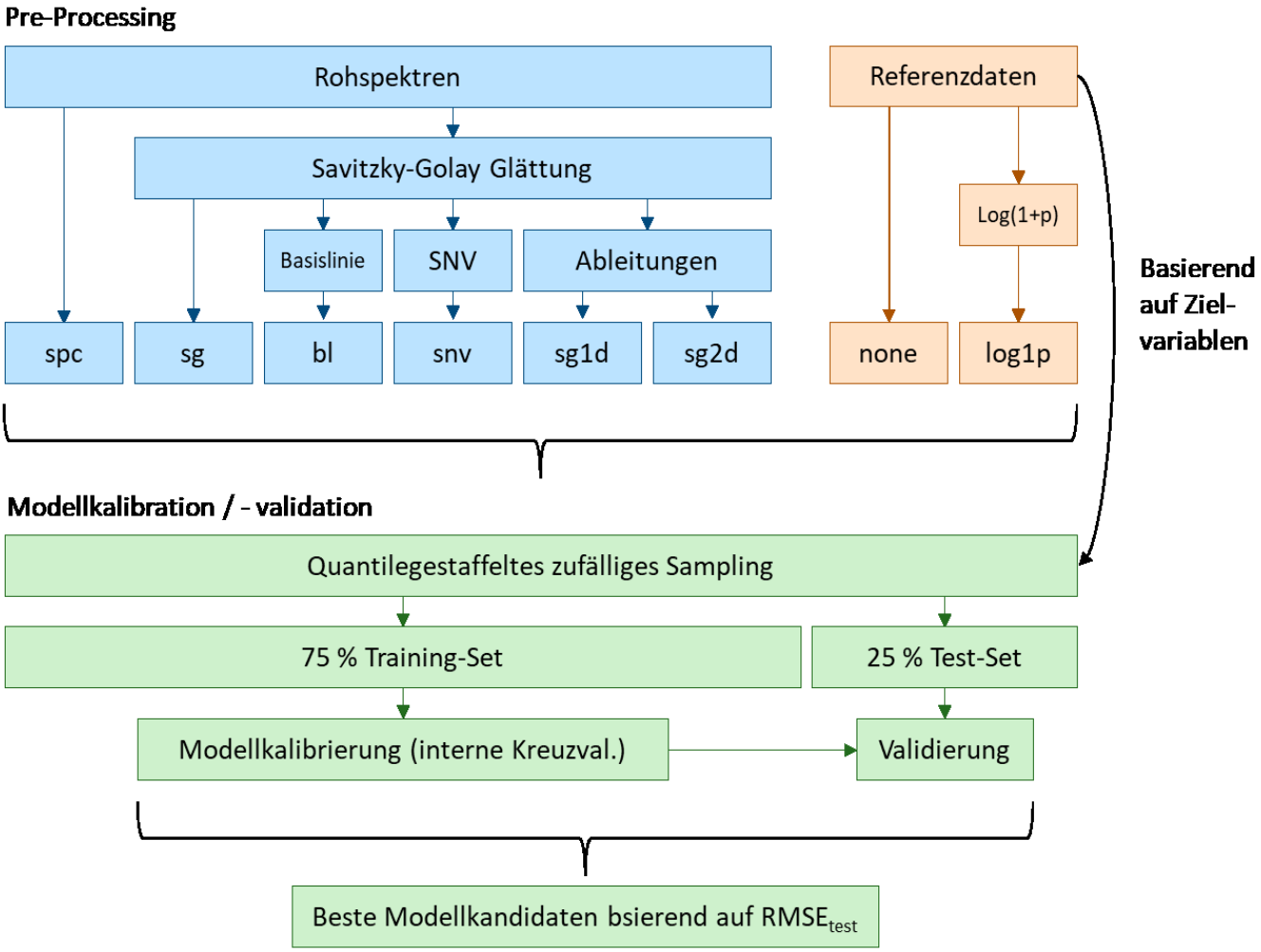


Abbildung A 2: Skizze der Modellkalibrierungsstrategie.

A 2 Analysekosten des soliTOC cube und Bruker Alpha II

Tabelle A 1: Auflistung der Verbrauchs- und Verschleißkosten für die gestufte thermische Analyse mit dem soliTOC cube nach DIN 19539, inklusive Geräteeinlauf und Standardmessungen, exklusive Arbeitszeit, Probenaufbereitung, -handling und -lagerung.

Posten / Arbeitsschritt	Detail	Einheit	pro n Proben	Preis	Preis pro Probe	Bemerkungen
Füllung Trockenrohr	Mg-Perchlorat	100 g	1000	100,00 €	0,10 €	
Füllung Trockenrohr	Mg-Perchlorat mit Indikator	20 g	1000	20,00 €	0,02 €	giftig, Entsorgunskosten, PPE Kosten ggf. extra, siehe sonst. Verschleiß, Verbrauch
Halogenabsorber	Messingwolle	50 g	7500	40,00 €	0,01 €	
$CaCO_3$-Tagesfaktor	Tagesfaktor, 3x alle 20 Messungen	150 mg	16	0,12 €	0,01 €	
DIN Standard	Kontrolle, nach Tagesfaktor 2x	200 mg	16	1,33 €	0,08 €	zertifizierter Kontrollstandard
Labor Boden-Standard	Kontrolle, nach Tagesfaktor 2x	400 mg	16	Gratis	- €	eigener Kontrollstandard
Greifer	Greifer	1 St.	5000	770,00 €	0,15 €	
Verbrennungsrohr	Rohr	1 St.	5000	350,00 €	0,07 €	
Verbrennungsrohr	Pt-Katalysator	50 g	5000	260,00 €	0,05 €	
Verbrennungsrohr	Korundkugeln	50 g	5000	15,00 €	0,00 €	
Trägergas	N_2	35 L	1	0,37 €	0,37 €	N_2 2,8 (akzeptable Qualität) bereits unter Einbezug von Gasverbrauch für RunIn, blank, $CaCO_3$ und Standards N_2 5,0 (hohe Qualität, aber Faktor 10 teurer)
Trägergas / Oxidation	O_2	10 L	1	0,13 €	0,13 €	O_2 2,5 (niedrigere Qualität) bereits unter Einbezug von Gasverbrauch für RunIn, blank, $CaCO_3$ und Standards O_2 5,0 wäre besser, aber selbe Problematik wie N_2

Posten / Arbeitsschritt	Detail	Einheit	pro n Proben	Preis	Preis pro Probe	Bemerkungen
Messung allgemein	sonst. Verschleiß, Verbrauch	Pauschal	100	50,00 €	0,50 €	geschätzte weitere Kosten, wie Entsorgung von Abfall, allgemeiner Verschleiß
SUMME pro Probe (reine Analysekosten)					**2,03 €**	**exkl. Aufbereitung, Arbeitszeit, Lagerung etc.**

Tabelle A 2: Auflistung der Verschleißkosten für die midDRIFT-Spektroskopie mit dem Bruker Alpha II DRIFT, exklusive Arbeitszeit, Probenaufbereitung, -handling und -lagerung.

Posten / Arbeitsschritt	Detail	Einheit	Pro n Proben	Preis	Preis pro Probe	Bemerkungen
IR-Quelle		1	8000	419 €	0,05 €	Austausch alle 5 Jahre
KBr-Fenster		2	4000*	345 € (2St.)	0,09 €	Insbesondere bei sichtbarer Trübung
DRIFT Quicksnap Modul	Vollständiger Ersatz inklusive Probenkit mit Goldspiegel	1	4000*	2822 €	0,71 €	Ggf. werksseitige Überholung günstiger möglich
Trockenmittel	Regenerierbar	1	2000**	161 € (5 St.)	0,02 €	
Summe pro Probe (reine Analysekosten)					**0,86 €**	**Exklusive Aufbereitung, Arbeitszeit, Lagerung, etc.**

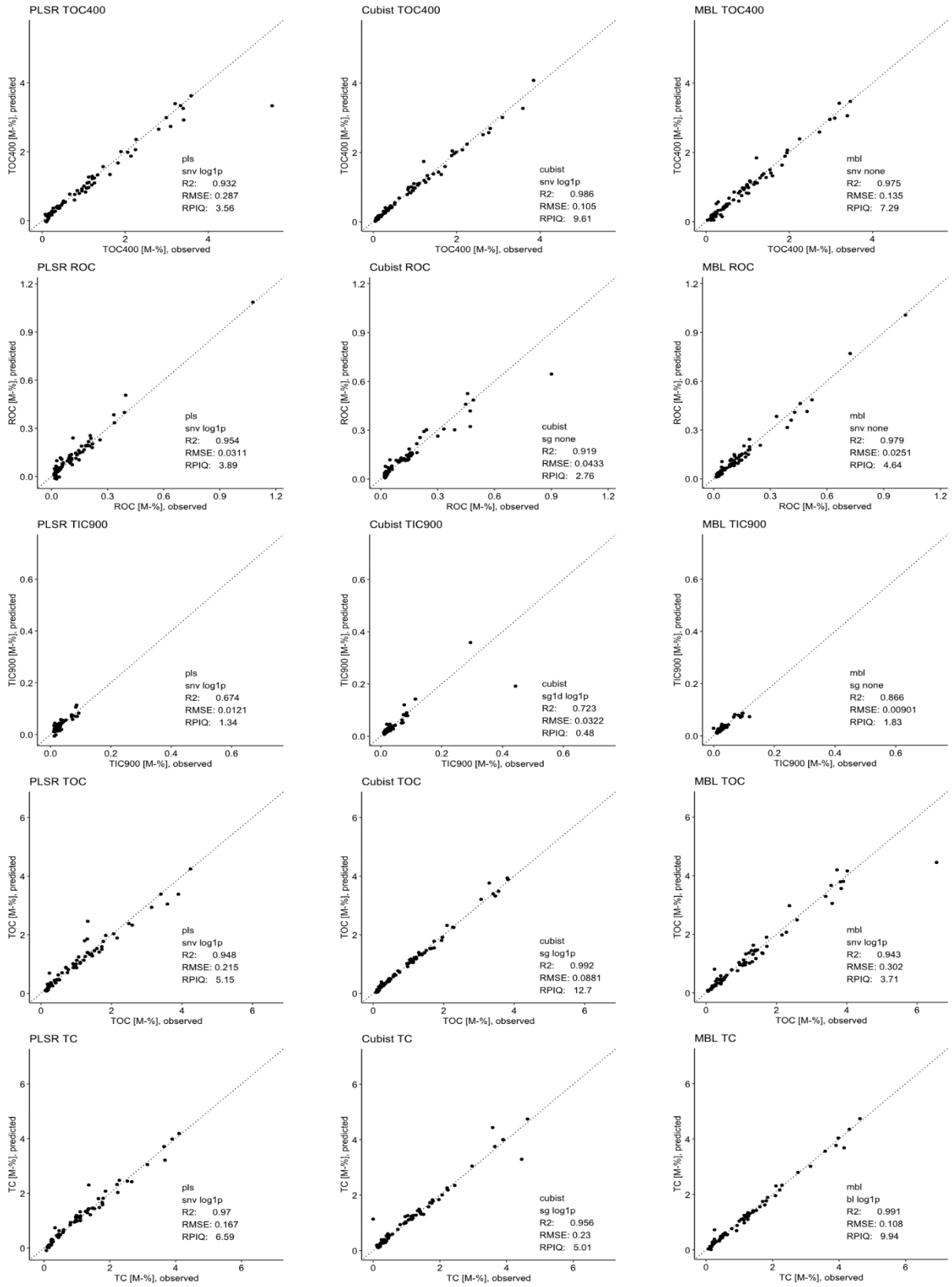
* Probenanzahl anhand der Verschlechterung des Signal-Rauschen-Verhältnisses über den bisherigen Betriebszeitraum abgeschätzt. Real können deutlich geringere Wartungsintervalle nötig sein.

** Geschätzt, unter der Annahme, dass die Trockenleistung nach einigen Regenerationszyklen unzureichend wird.

A 3 Evaluierung der chemometrischen Modelle für alle Zielvariablen

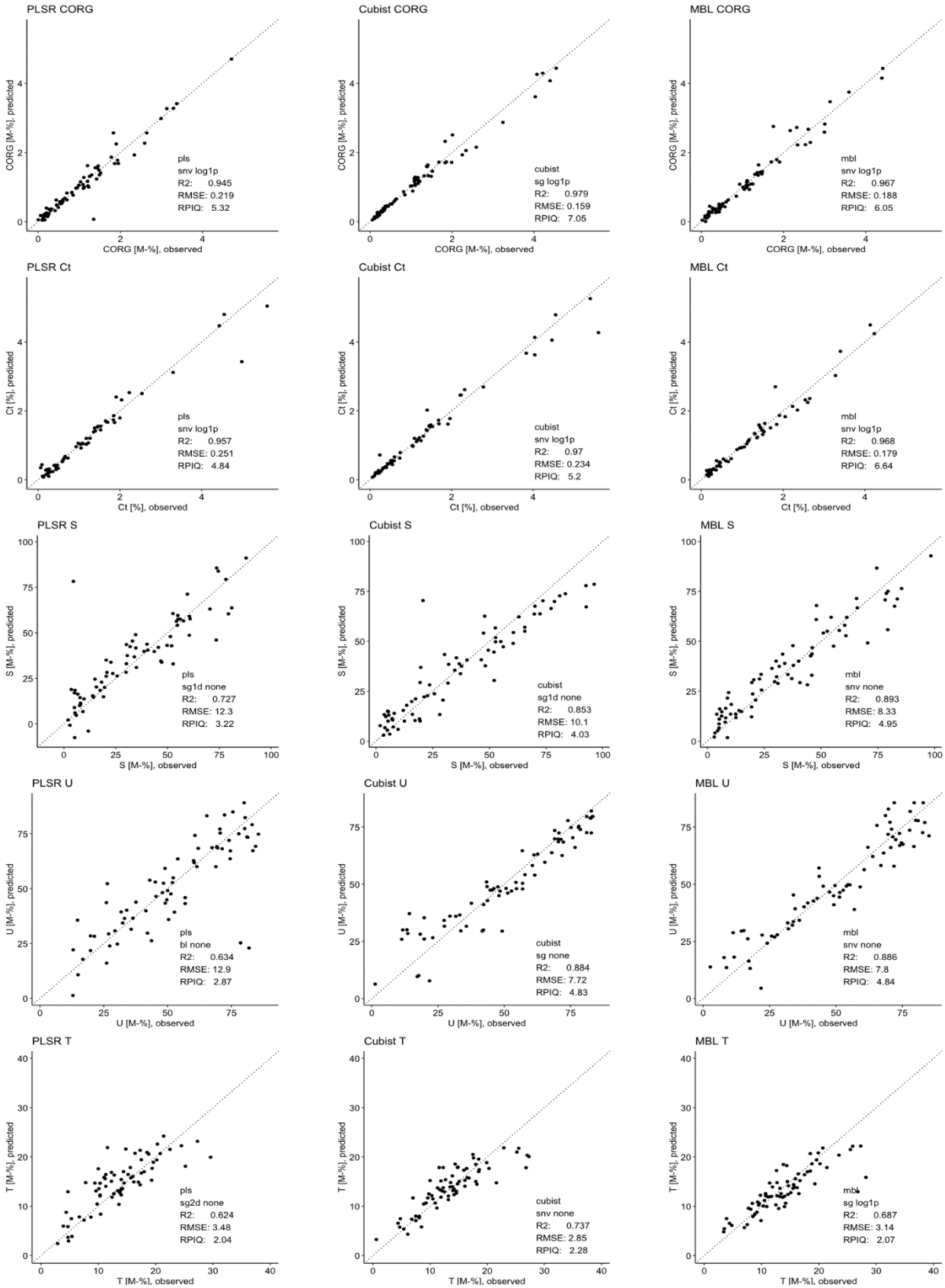
Gezeigt sind die Vorhersagen für die Testdatensätze gegenüber den Referenzwerten. Dabei sind die Modelle mit der besten (geringster RMSEP) Kombination aus Transformation und spektralen Pre-Processing dargestellt. Links befinden sich die Grafiken für die PLS-Modelle, zentral die Grafiken für die Cubsit-Modelle und rechts die Grafiken für die MBL-Modelle. Jede Reihe zeigt dabei die Grafiken für eine spezifische Variable.

In jeder Grafik ist das verwendete Pre-Processing und die angewandte Transformation vermerkt. Des Weiteren sind die Evaluierungsstatistiken RMSE, R2 und RPIQ der dargestellten Vorhersagen mit eingeblendet.



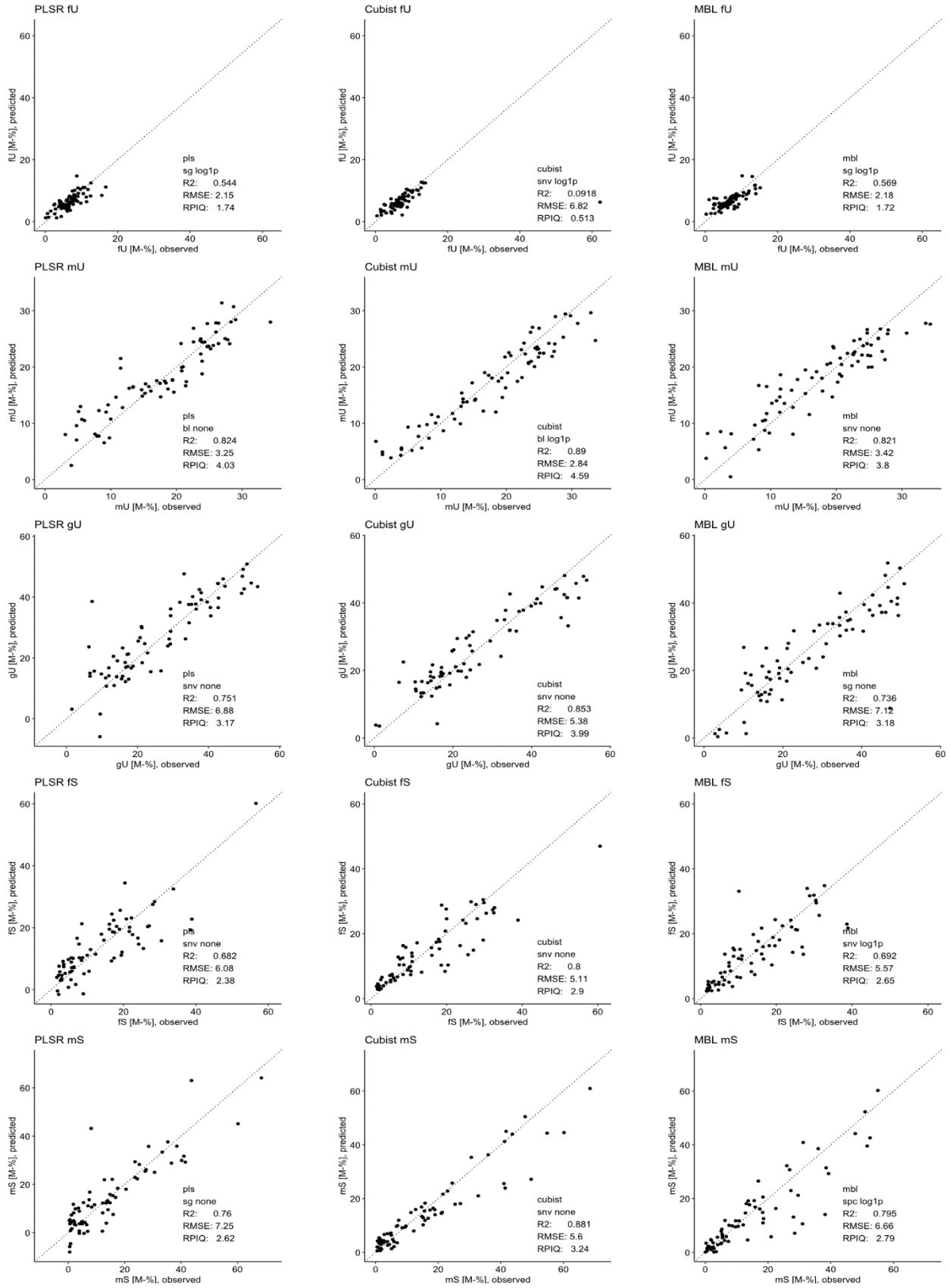
Gezeigt sind die für die jeweilige Zielvariable (von oben nach unten: TOC_{400}, ROC, TIC_{900}, TOC, TC) besten Modelle der drei genutzten Modelltypen (links PLS, Mitte Cubist, rechts MBL).

Abbildung A 3: Vorhersagen gegenüber Referenzwerten der Validierung mit dem Testdatensatz aller kalibrierten Variablen.



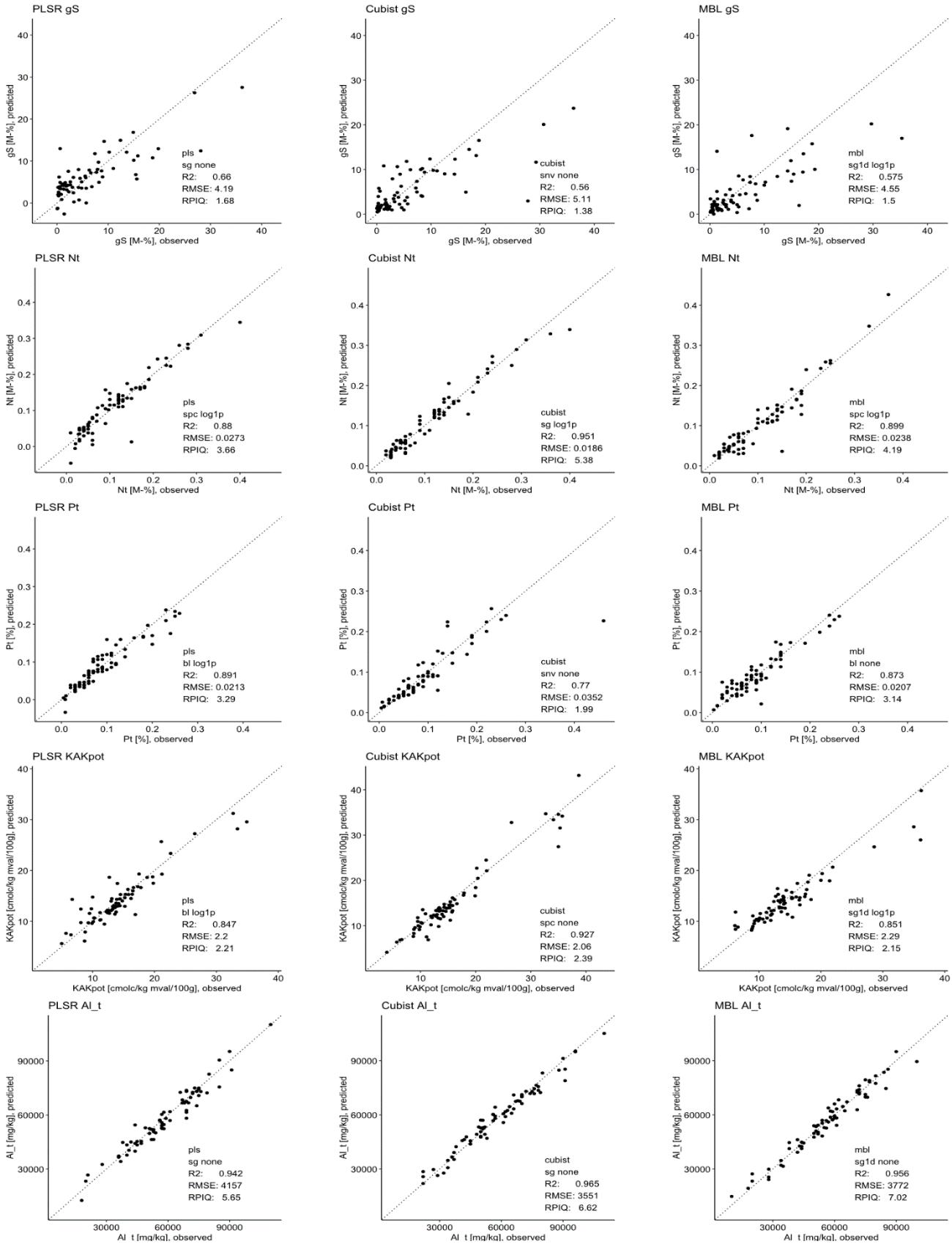
Gezeigt sind die für die jeweilige Zielvariable (von oben nach unten: C_{ORG}, Ct, S, U, T) besten Modelle der drei genutzten Modelltypen (links PLS, Mitte Cubist, rechts MBL).

Abbildung A 4: Vorhersagen gegenüber Referenzwerten der Validierung mit dem Testdatensatz aller kalibrierten Variablen.



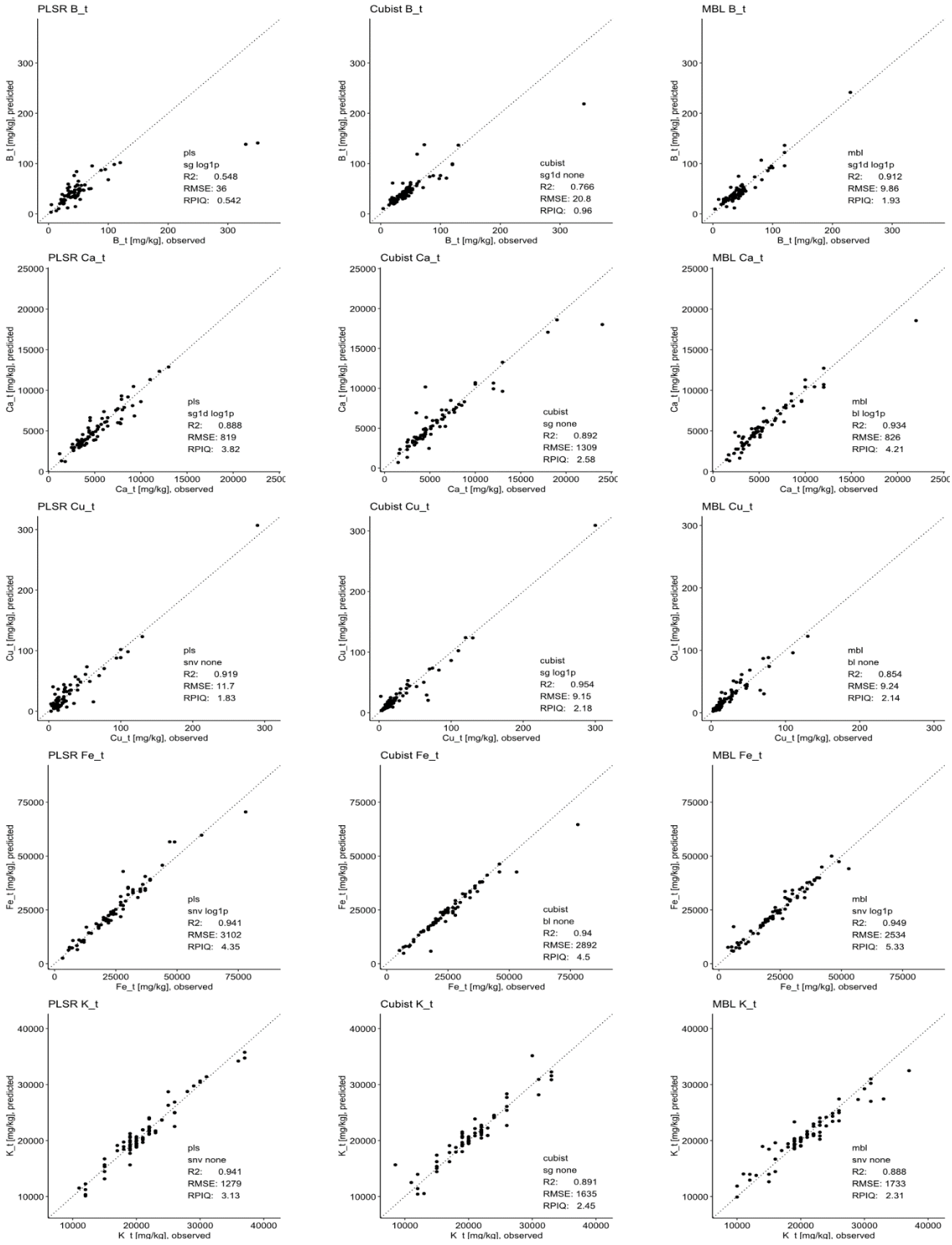
Gezeigt sind die für die jeweilige Zielvariable (von oben nach unten: fU, mU, gU, fS, mS) besten Modelle der drei genutzten Modelltypen (links PLS, Mitte Cubist, rechts MBL).

Abbildung A 5: Vorhersagen gegenüber Referenzwerten der Validierung mit dem Testdatensatz aller kalibrierten Variablen.



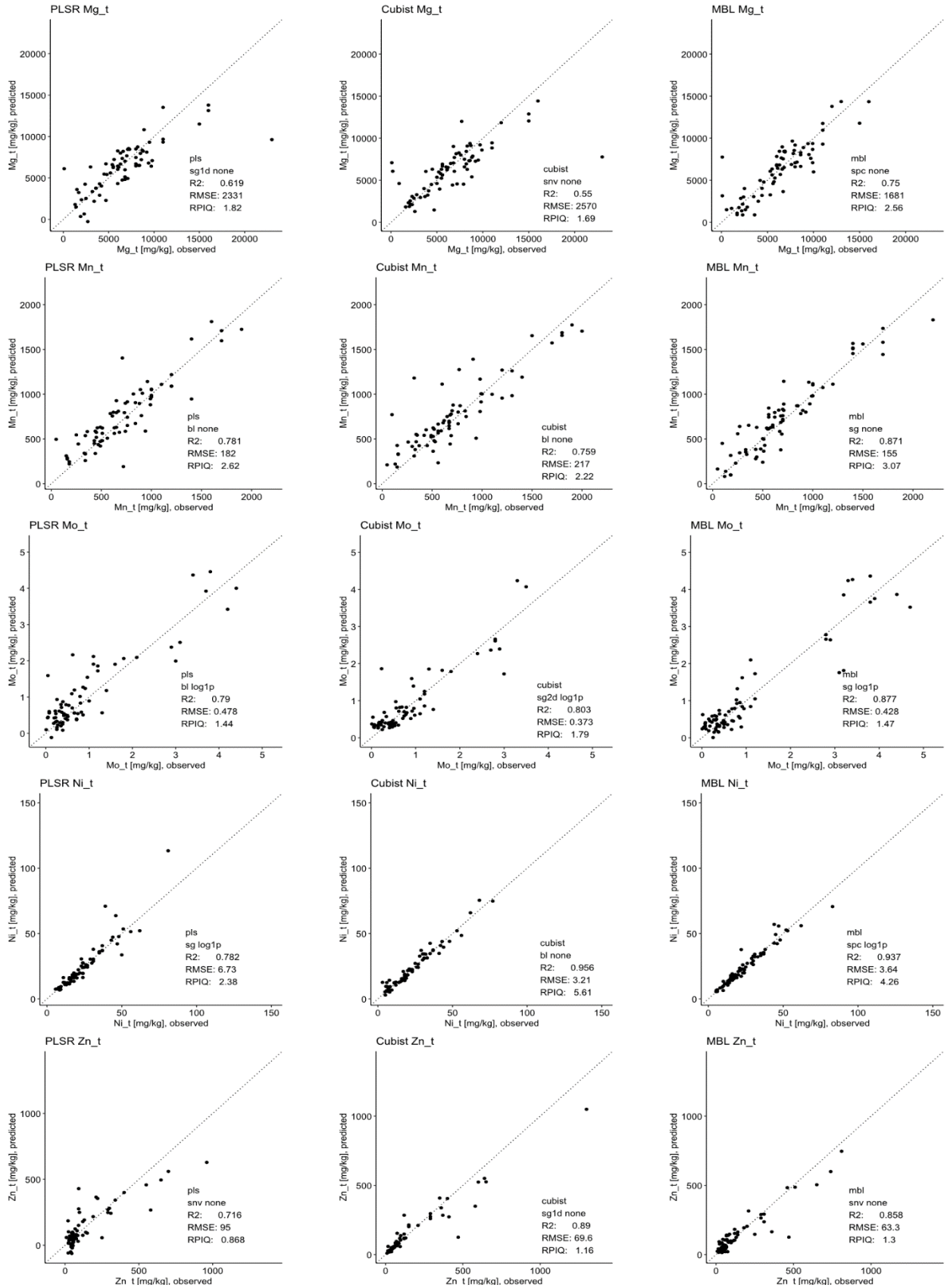
Gezeigt sind die für die jeweilige Zielvariable (von oben nach unten: gS, Nt, Pt, KAKpot, Al_t) besten Modelle der drei genutzten Modelltypen (links PLS, Mitte Cubist, rechts MBL).

Abbildung A 6: Vorhersagen gegenüber Referenzwerten der Validierung mit dem Testdatensatz aller kalibrierten Variablen.



Gezeigt sind die für die jeweilige Zielvariable (von oben nach unten: B_t, Ca_t, Cu_t, Fe_t, K_t) besten Modelle der drei genutzten Modelltypen (links PLS, Mitte Cubist, rechts MBL).

Abbildung A 7: Vorhersagen gegenüber Referenzwerten der Validierung mit dem Testdatensatz aller kalibrierten Variablen.



Gezeigt sind die für die jeweilige Zielvariable (von oben nach unten: Mg_t, Mn_t, Mo_t, Ni_t, Zn_t) besten Modelle der drei genutzten Modelltypen (links PLS, Mitte Cubist, rechts MBL).

Abbildung A 8: Vorhersagen gegenüber Referenzwerten der Validierung mit dem Testdatensatz aller kalibrierten Variablen.

A 4 Vertikale Profile weiterer chemometrisch bestimmter Bodenparameter für die vier Standorte der Frischprobenahme

Gezeigt sind die vertikalen Profile der chemometrisch vorhergesagten Gehalte an Nt, C_{ORG}, KAKpot (Abbildung A 9) sowie für die Haupttexturklassen (Abbildung A 10) für die während der Frischprobenahme beprobten BDF-Flächen. Da für die Proben hier keine Referenzwerte gemessen wurden, werden die Vorhersagen mit den Referenzwerten der Erstaufnahme der BDF verglichen. Die Vorhersagen zeigen dabei qualitativ und quantitativ eine gute Übereinstimmung für die betrachteten Größen. Die stärkste systematische Abweichung wurde für den Sandgehalt der BDF35 beobachtet (Abbildung A 10).

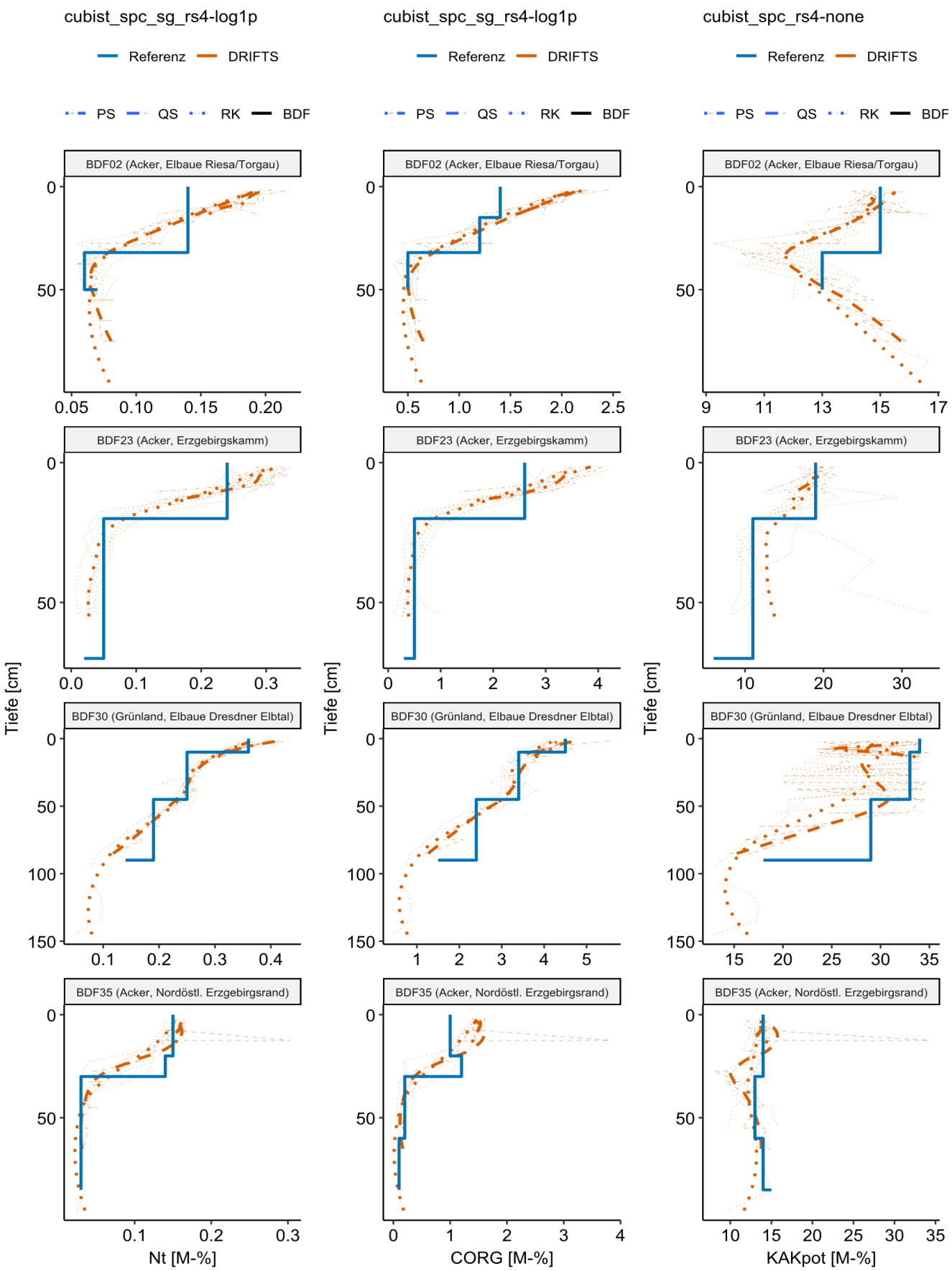


Abbildung A 9: Tiefenprofile der berechneten Modellvorhersagen (orange, vgl. Tabelle 6) für Gesamtstickstoff (Nt links), organischen Kohlenstoff (C_{ORG} Mitte) und Kationenaustauschkapazität (KAKpot rechts), Referenzwerte der BDF (FORBERG und BARTH, 2020) in blau.

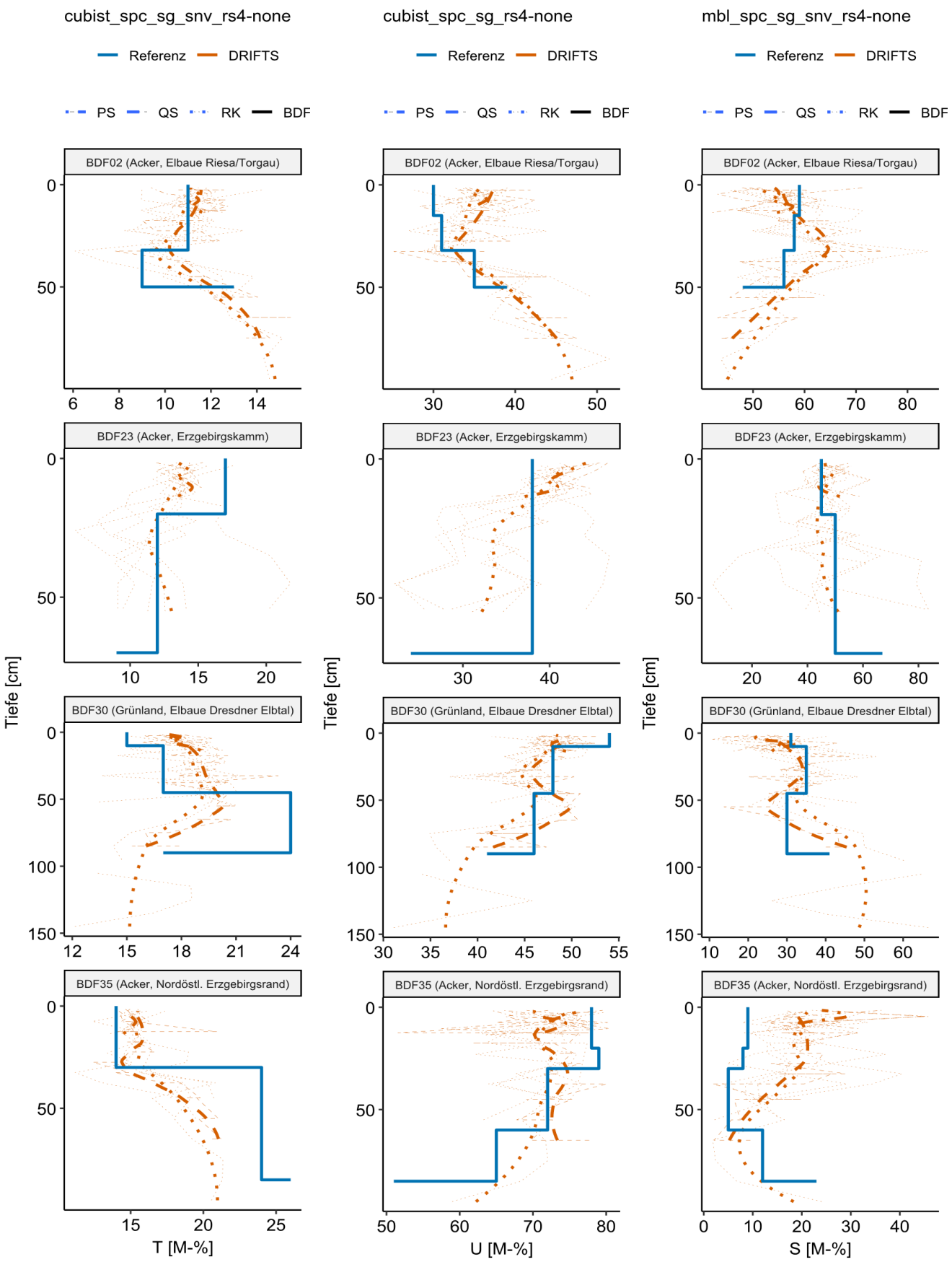


Abbildung A 10: Tiefenprofile der berechneten Modellvorhersagen (orange, vgl. Tabelle 6) für die Texturhauptklassen Ton (T links), Schluff (U Mitte) und Sand (S rechts). Referenzwerte der BDF (FORBERG und BARTH, 2020) in blau.

A 5 Zeitliche Trends - Aggregierung in Tiefenstufen

In Anlehnung an den in Kapitel 4.2.3.2 beschriebenen Ansatz 2 sind die zeitlichen Trends für TOC (Abbildung A 11) und ROC (Abbildung A 12) sowie für die Modellvorhersagen (Abbildung A 13) für die in den Tiefenstufen 0–30 cm (Oberboden) und 30–60 cm (Unterboden) aggregierten Horizontdaten dargestellt.

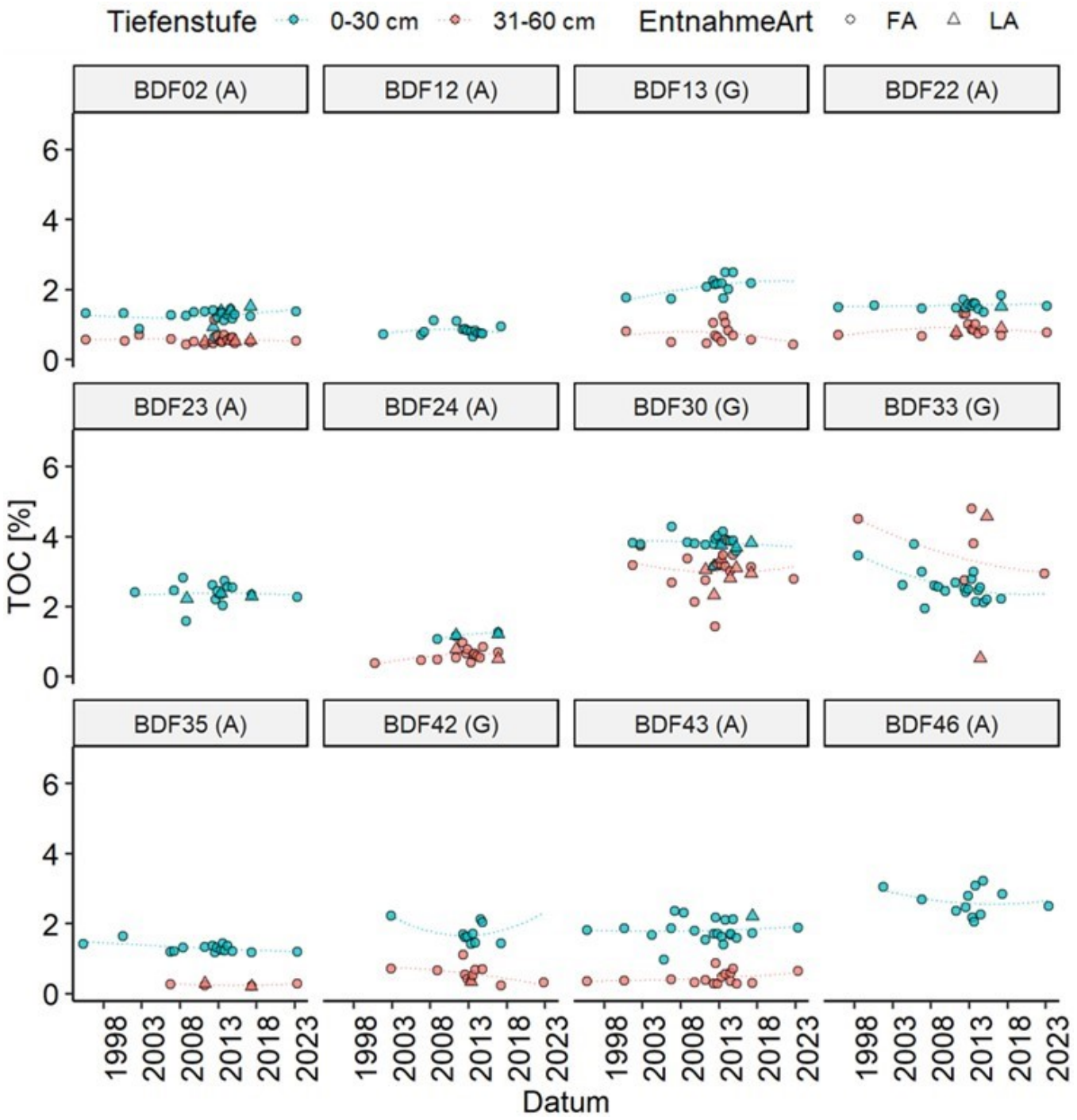


Abbildung A 11: Zeitlicher Verlauf der gemessenen TOC-Gehalte der bereinigten Probenauswahl getrennt nach Standorten und Tiefenstufen. Entnahmeart FA – Flächenprobe, LA – Schurfprobe. Die Landnutzung ist durch Kürzel (A – Acker, G – Grünland) angegeben.

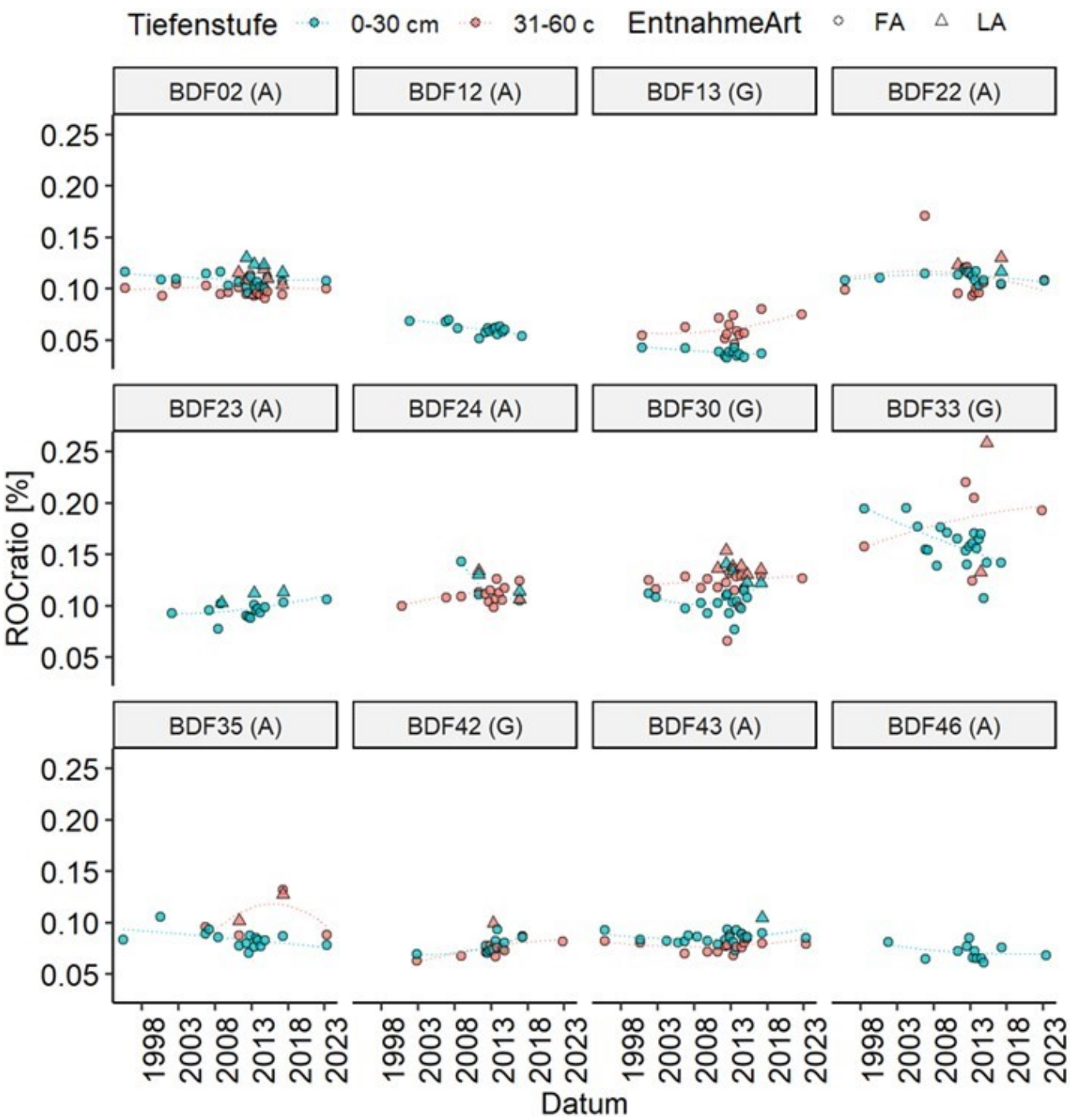


Abbildung A 12: Zeitlicher Verlauf der gemessenen ROC-Anteile der bereinigten Probenauswahl getrennt nach Standorten und Tiefenstufen. Entnahmeart FA – Flächenprobe, LA – Schurfprobe. Die Landnutzung ist durch Kürzel (A – Acker, G – Grünland) angegeben.

Angegeben ist die Änderungsrate (Anstieg der Regression) der Gehalte in M-% pro Jahr. Die Landnutzung ist durch Kürzel (A – Acker, G – Grünland) angegeben.

Abbildung A 13: Zeitreihe der C_{ORG}- und TOC-Gehalte für die Messdaten und die Modellvorhersagen mit linearer Regression.

Herausgeber:
Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG)
Pillnitzer Platz 3, 01326 Dresden
Telefon: + 49 351 2612-0;Telefax: + 49 351 2612-1099
E- Mail: Poststelle@lfulg.sachsen.de
www.lfulg.sachsen.de

Autoren:
Sean Adam, Conrad Jackisch
TU Bergakademie Freiberg
Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau
Agricolastraße 22, 09599 Freiberg
Telefon: + 49 371 39-2681;
E-Mail: sean.adam@mineral.tu-freiberg.de

Redaktion:
Dorit Julich
Abteilung 4 / Referat 42
Halsbrücker Str. 31a, 09599 Freiberg
Telefon: + 49 3731 294-2806
E-Mail: dorit.julich@lfulg.sachsen.de

Bildnachweis
Sean Adam (Titelseite)

Redaktionsschluss
27.02.2025

ISSN
1867-2868

Bestellservice
Die Broschüre steht nicht als Printmedium zur Verfügung, kann aber als PDF-Datei heruntergeladen werden aus der Publikationsdatenbank des Freistaates Sachsen (https:/publikationen.sachsen.de).

Hinweis
Diese Publikation wird im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit vom LfULG (Geschäftsbereich des SMUL) kostenlos herausgegeben. Sie ist nicht zum Verkauf bestimmt und darf nicht zur Wahlwerbung politischer Parteien oder Gruppen eingesetzt werden.
Diese Maßnahme wird mitfinanziert durch Steuermittel auf der Grundlage des vom Sächsischen Landtag beschlossenen Haushaltes.

Täglich für ein gutes Leben.
www.lfulg.sachsen.de