

Umwelt

Agroscope Science | No. 62 / 2018



Homogenisierung von Bodenkohlenstoff-Daten: Harmonisierung der Resultate aus Nassoxydation (FAL-Methode) und Trockenveraschung

Autoren

Andreas Gubler, Daniel Wächter, Peter Schwab



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Swiss Confederation

Federal Department of Economic Affairs,
Education and Research EAER
Agroscope

Impressum

Herausgeber:	Agroscope Reckenholzstrasse 191 8046 Zürich www.agroscope.ch
Auskünfte:	Andreas Gubler, andreas.gubler@agroscope.admin.ch , Nationale Bodenbeobachtung
Redaktion:	Andreas Gubler
Gestaltung:	Andreas Gubler
Fotos:	Nationale Bodenbeobachtung NABO
Titelbild	Bodenproben mit ausgeprägten Kohlenstoff-Gradienten
Download:	www.agroscope.ch/science
Copyright:	© Agroscope 2018
ISSN:	2296-729X
ISBN:	978-3-906804-51-4

Inhaltsverzeichnis

Abstract	4
Zusammenfassung	4
Résumé	4
1 Was bedeutet Homogenisierung von Zeitreihen – und warum ist sie notwendig	5
2 Corg-Zeitreihen der NABO	5
3 Umrechnungsfaktoren zur Daten-Harmonisierung	6
4 Schlussfolgerungen und Empfehlungen	9
5 Literaturverzeichnis	9

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entwicklung der Kohlenstoffgehalte (Corg) für den NABO-Standort 1: Corg-Gehalte bestimmt durch Trockenveraschung, durch Nassoxydation (FAL-Methode) und umgerechnet auf erstere..	5
Abbildung 2: Vergleich der Kohlenstoff-Gehalte bestimmt durch Trockenveraschung (CN-Analyser) bzw. Nassoxydation mit Kalium-Dichromat (FAL-Methode) für Bodenproben der Nationalen Bodenbeobachtung NABO.	6
Abbildung 3: Dichtefunktionen der Umrechnungsfaktoren pro Standort.	7

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Standort-spezifische Faktoren zur Umrechnung von Corg aus Nassoxydation (FAL-Methode) in Corg aus Trockenveraschung (CN-Analyser) für Monitoringstandorte der NABO.	8
---	---

Abstract

The Swiss Soil Monitoring Network NABO records the long-term evolution of soil organic carbon (SOC) over extended periods. Two different analytical methods were used to determine SOC, namely wet oxidation (WO) and retitration of potassium dichromate (Swiss Standard Method) and dry combustion (DC) with a CN-analyser and subtraction of inorganic carbon. Generally, the WO method generates lower SOC contents than the DC method. Therefore, SOC contents by WO must be adapted to the level of the DC method to avoid distortion of temporal evolutions. For NABO soils, conversion factors between the two methods ranged from 1.01 to 1.42 with a median of 1.18. Due to the large variation between sites, site-specific conversion factors should be used, whenever possible.

Zusammenfassung

Die Nationale Bodenbeobachtung NABO erfasst die Entwicklung der Kohlenstoffgehalte im Boden über lange Zeiträume. Die Gehalte an organischem Kohlenstoff (Corg) wurden mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt: Einerseits Nassoxidation mit Kaliumdichromat und anschliessende Retitration (Schweizer Referenzmethode gemäss FAL), andererseits Trockenveraschung im CN-Analyser und Subtraktion von anorganischem Kohlenstoff. Die FAL-Methode liefert generell tiefere Corg-Gehalte im Vergleich zur CN-Methode. Deshalb müssen Resultate der FAL-Methode auf das Niveau der CN-Methode umgerechnet werden, um Verzerrungen der zeitlichen Entwicklung zu vermeiden. Für NABO-Böden variierten die Umrechnungsfaktoren zwischen den beiden Methoden von 1.01 bis 1.42 mit Median 1.18. Aufgrund der grossen Streuung zwischen den Standorten sollten – wenn möglich – standort-spezifische Umrechnungsfaktoren verwendet werden.

Résumé

L'Observatoire national des sols NABO enregistre l'évolution des teneurs en carbone du sol sur de longues périodes. Les teneurs en carbone organique (Corg) ont été déterminées à l'aide de deux méthodes différentes: la première, par oxydation humide avec du dichromate de potassium suivie d'un nouveau titrage (méthode de référence suisse selon la FAL), la seconde par incinération à sec dans l'analyseur CN et soustraction du carbone anorganique. La méthode FAL fournit généralement des teneurs plus faibles en Corg que la méthode CN. C'est pourquoi les résultats de la méthode FAL doivent être convertis et ramenés au niveau de la méthode CN, pour éviter les distorsions liées à l'évolution dans le temps. Pour les sols du NABO, les facteurs de conversion entre les deux méthodes variaient entre 1,01 et 1,42 avec une médiane de 1,18. Etant donné la grande disparité des sites, il est recommandé, si possible, d'utiliser des facteurs de conversion spécifiques aux sites.

1 Was bedeutet Homogenisierung von Zeitreihen – und warum ist sie notwendig

Werden Daten über längere Zeiträume erhoben, so ändern sich in vielen Fällen die verwendeten Methoden, beispielsweise in der Analytik. Es ist bekannt, dass verschiedene Methoden zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffes (Corg) an Bodenproben unterschiedliche Anteile des Kohlenstoffes erfassen (Nelson and Sommers 1996). Folglich resultieren sehr unterschiedliche Corg-Gehalte, je nachdem welche Methode gewählt wurde. Daher muss das Messniveau der einzelnen Analysemethoden berücksichtigt werden, wenn Daten mehrerer Methoden kombiniert werden. Die Harmonisierung der alten Daten mit den aktuellen Analyseverfahren ist zentral, um langfristige Trends korrekt zu interpretieren. Die so genannte Homogenisierung reduziert systematische Fehler in Zeitreihen (Abbildung 1). Dieser Bericht beschreibt, wie Zeitreihen zu Corg in der Nationalen Bodenbeobachtung NABO homogenisiert wurden.

2 Corg-Zeitreihen der NABO

Die NABO betreibt etwa 110 Dauerbeobachtungsstandorte verteilt über die ganze Schweiz (Gubler *et al* 2015). Die meisten davon wurden zwischen 1985 und 1989 das erste Mal und seither alle 5 Jahre erneut beprobt. Corg-Analysen wurden an archivierten Bodenproben, die gesiebt und bei 40 °C ofengetrocknet wurden, durchgeführt. Eine Teilprobe wurde bei 105 °C getrocknet zur Bestimmung des Restwassergehaltes. Damit können die gemessenen Gehalte relativ zur Trockenmasse des Bodens berechnet werden. Neben SOPs (standard operation protocols) wurden folgende qualitätssichernde Massnahmen ergriffen: Mit jeder Messserie wurden Kontrollböden mit bekannten Corg-Gehalten gemessen. Zudem enthielt jede Serie 1 oder 2 Proben der vorherigen Serie zur wiederholten Analyse.

Für die Proben der Erhebungen 1 bis 4 (1985-2014) wurde der Corg-Gehalt durch Nassoxidation und Retitration mit Kalium-Dichromat (FAL-Methode; FAL 1996) bestimmt. Um die analytische Unsicherheit zu minimieren, wurden die Proben zeitgleich (d. h. innerhalb derselben Messkampagne) gemessen. Die Proben der einzelnen Standorte wurden jeweils innerhalb derselben Messserie analysiert. Die Proben der 5. und 6. Erhebung wurden zu einem späteren Zeitpunkt durch Trockenveraschung (CN-Analyser; LECO TrueSpec CN) analysiert. Für kalkhaltige Proben wurde anschliessend separat der anorganische Kohlenstoffgehalt bestimmt und subtrahiert. Dies erfolgte durch Aufschluss mit Salzsäure und volumetrischer Messung des produzierten CO₂ (FAL 1996). Für 4 bis 8 Proben pro Standort wurden Doppelbestimmungen durchgeführt, um Umrechnungsfaktoren zwischen den beiden Methoden herzuleiten.

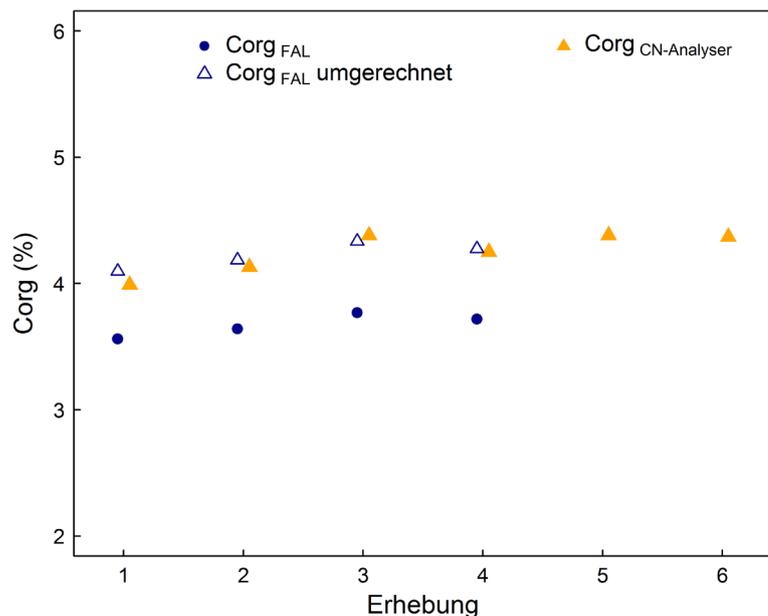


Abbildung 1: Entwicklung der Kohlenstoffgehalte (Corg) für den NABO-Standort 1 (1. Erhebung: 1989; 6. Erhebung: 2009): Corg-Gehalte bestimmt durch Trockenveraschung (Corg_{CN-Analyser}), durch Nassoxidation (FAL-Methode; Corg_{FAL}) und Corg_{FAL umgerechnet} auf die CN-Methode. Die Symbole stellen Mittelwerte aus je 2 bis 4 Replikaten dar.

3 Umrechnungsfaktoren zur Daten-Harmonisierung

Der Vergleich der Doppelbestimmungen durch die FAL-Methode und der CN-Methode bestätigte, dass für letztere generell höhere Corg-Gehalte resultieren (Abbildung 2). Mit einer robusten linearen Regression (*lmrob* aus dem R-Paket *robustbase*; Rousseeuw et al 2015) leiteten wir auf Basis der (log-transformierten) Corg-Gehalte standort-spezifische Umrechnungsfaktoren zwischen den beiden Methoden ab. Das Model bestätigte: standort-spezifische Umrechnungsfaktoren sind einem allgemeinen Umrechnungsfaktor vorzuziehen (die entsprechende Modellvariable war hoch-signifikant). Für die Gesamtheit aller verfügbaren Proben von NABO-Standorten (799 Proben von 105 Standorten), variierten die standort-spezifischen Faktoren ($\text{Corg}_{\text{CN-Analyser}} / \text{Corg}_{\text{FAL}}$) von 1.01 bis 1.42 (Mittelwert = Median = 1.18; Abbildung 3). Dies entspricht relativen Extraktionsraten (*recovery rates*) FAL vs. CN von 70 bis 99 % (Median: 85 %). Publizierte Daten zeigen ein ähnliches Bild: Gemäss Nelson & Sommers (1996) liefern Methoden mit Nassoxidation meistens tiefere Corg-Gehalte im Vergleich zu Methoden mit Trockenveraschung, wobei die relativen Extraktionsraten von 27 bis 144 % streuen.

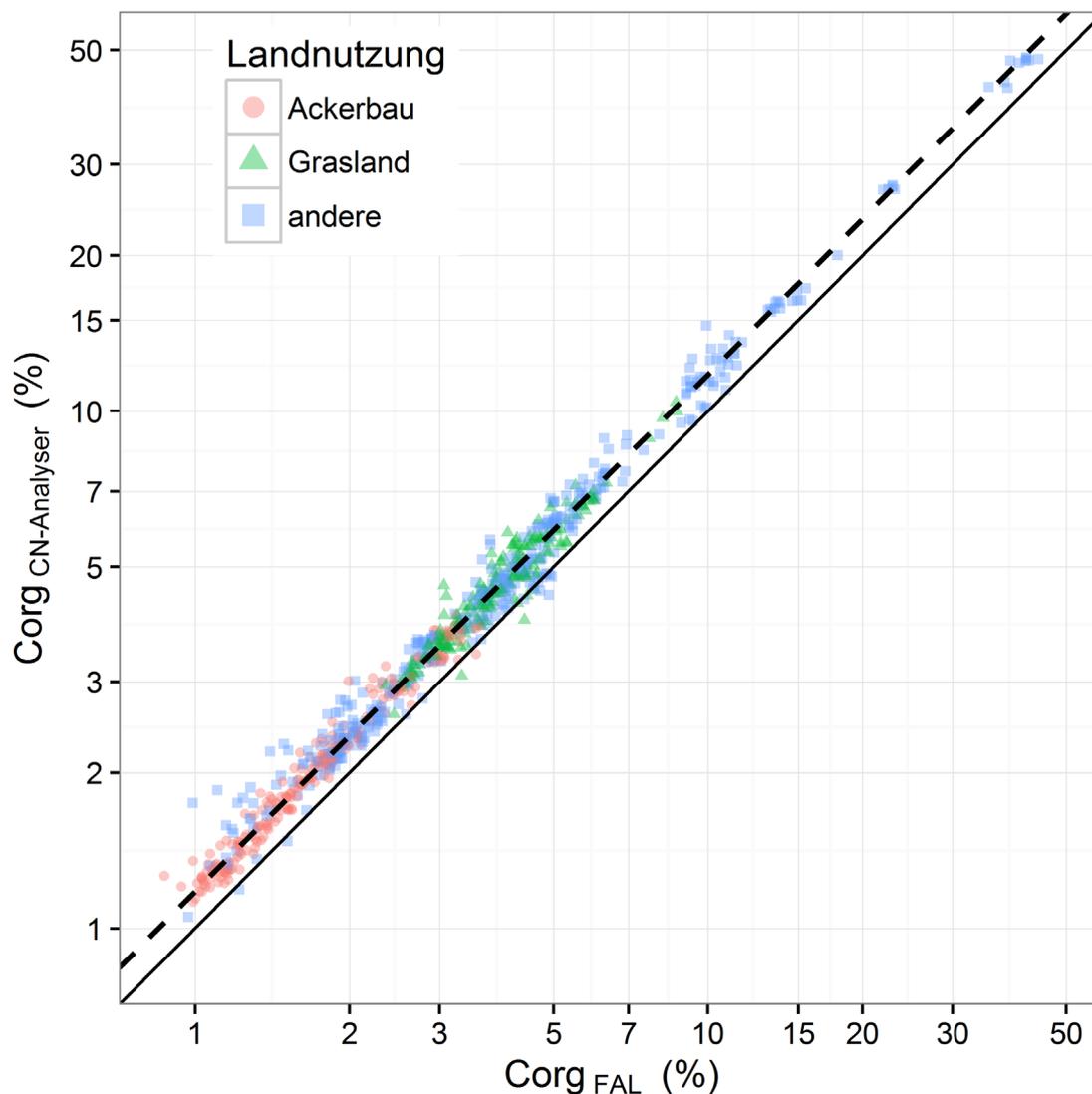


Abbildung 2: Vergleich der Kohlenstoff-Gehalte (Corg) bestimmt durch Trockenveraschung (CN-Analyser) bzw. Nassoxidation mit Kalium-Dichromat (FAL-Methode; FAL 1996) für Bodenproben der Nationalen Bodenbeobachtung NABO. Die Farben der Symbole entsprechen der Nutzung des jeweiligen Standortes. Ausgezogene Linie: 1:1-Linie; gestrichelte Linie: Median der Umrechnungsfaktoren aller Bodenproben.

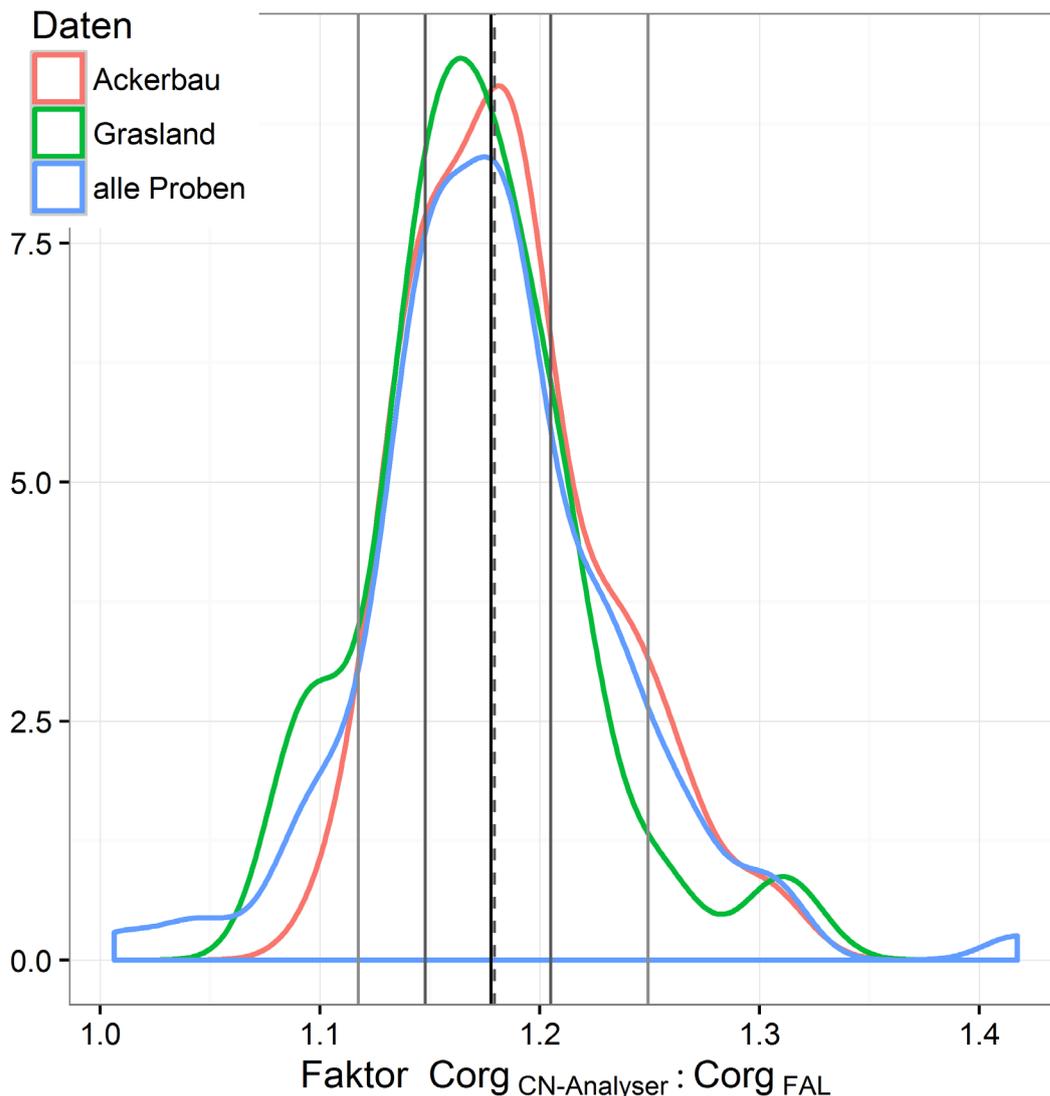


Abbildung 3: Dichtefunktionen der Umrechnungsfaktoren pro Standort. Senkrechte ausgezogene Linien stellen die 0.1-, 0.25-, 0.5-, 0.75- bzw. 0.9-Quantile dar (entsprechen 1.12, 1.15, 1.18 [Median], 1.20 und 1.25); die gestrichelte Linie entspricht dem Mittelwert (1.18). Die statistischen Größen beziehen sich auf die Gesamtheit aller Proben.

Die Böden von Ackerstandorten (239 Proben von 30 Standorten) widerspiegelten eine leicht homogenere Gruppe; die Umrechnungsfaktoren variierten von 1.11 bis 1.30 (Median = 1.18; Mittelwert = 1.19; relative Extraktionsraten: 77 bis 90 %). Für Grasland-Böden (198 Proben von 26 Standorten) streuten die Umrechnungsfaktoren von 1.09 bis 1.31 (Median = Mittelwert = 1.17; relative Extraktionsraten: 76 bis 92 %). Des Weiteren untersuchten wir, ob die Variabilität der Umrechnungsfaktoren (teilweise) mithilfe von Bodeneigenschaften, wie pH-Wert und Tongehalt, erklärt werden können. Wir fanden jedoch keine signifikanten Beziehungen.

Tabelle 1: Standort-spezifische Faktoren zur Umrechnung von Corg aus Nassoxydation (FAL-Methode) in Corg aus Trockenveraschung (CN-Analyser) für Monitoringstandorte der NABO.

Standort	Nutzung	pH (CaCl ₂)	Ton (%)	Schluff (%)	Corg (%)	Faktor	Standort	Nutzung	pH (CaCl ₂)	Ton (%)	Schluff (%)	Corg (%)	Faktor
1	Grasland	6.4	35	34	4.2	1.15	56	Grasland	4.4	18	52	3.6	1.18
2	Wald	4.5	20	44	3.3	1.12	57	Grasland	6.0	46	32	4.5	1.19
3	Ackerbau	6.4	15	16	1.4	1.14	58	Wald	3.6	21	40	6.1	1.19
4	Soez.kultur	7.3	6	14	2.1	1.17	59	Soez.kultur	7.0	27	30	3.5	1.27
5	Soez.kultur	7.3	8	15	2.6	1.42	60	Grasland	5.4	17	26	4.2	1.13
6	Grasland	3.6	25	50	6.6	1.16	61	andere	4.8	20	30	2.2	1.14
7	Wald	5.2	28	35	3.3	1.16	62	Wald	4.9	31	52	4.6	1.11
8	Wald	6.7	14	72	6.0	1.24	63	Ackerbau	5.4	36	45	2.4	1.18
9	Ackerbau	5.3	17	34	1.3	1.13	64	Soez.kultur	7.0	35	39	3.9	1.04
10	Grasland	4.8	23	31	4.9	1.22	65	Ackerbau	5.7	16	67	1.4	1.19
11	Ackerbau	6.5	24	24	2.2	1.20	66	Wald	6.9	37	39	7.1	1.20
12	andere	5.8	41	36	5.0	1.19	67	Soez.kultur	7.1	-	-	26.7	1.19
13	Ackerbau	5.3	17	23	1.7	1.14	68	Ackerbau	6.0	19	45	1.7	1.20
14	Ackerbau	7.2	10	23	2.0	1.30	69	Grasland	6.0	26	37	3.8	1.20
15	Ackerbau	6.1	48	30	16.7	1.11	70	Grasland	5.2	13	37	3.7	1.14
16	Grasland	5.4	17	37	4.4	1.18	71	Grasland	4.5	22	38	5.4	1.25
17	Ackerbau	5.1	14	20	2.2	1.18	72	Grasland	4.8	26	33	6.7	1.18
18	Wald	3.3	19	52	5.8	1.18	73	Wald	4.5	21	22	4.9	1.01
19	Wald	4.4	31	41	3.3	1.22	74	Grasland	5.6	38	42	4.9	1.10
20	Soez.kultur	5.2	20	42	2.4	1.17	75	andere	4.9	19	28	3.9	1.10
22	Wald	3.6	17	43	4.6	1.22	76	Wald	5.0	18	38	5.2	1.15
23	Ackerbau	5.9	15	46	1.5	1.15	77	Ackerbau	6.8	18	51	2.8	1.15
24	Wald	4.9	18	29	3.3	1.24	78	Ackerbau	7.1	17	71	3.8	1.14
25	Ackerbau	7.2	59	30	2.9	1.26	79	Ackerbau	5.2	16	38	1.2	1.16
26	Ackerbau	5.3	17	25	1.3	1.19	80	Ackerbau	5.3	26	67	1.9	1.18
27	Wald	4.2	24	51	2.5	1.15	81	Wald	4.0	20	50	4.7	1.13
28	Ackerbau	5.2	14	34	1.9	1.24	82	Wald	7.2	12	66	4.3	1.17
29	Ackerbau	5.6	31	31	2.7	1.11	83	Wald	3.4	31	28	6.6	1.12
30	Grasland	5.1	20	33	3.1	1.18	84	andere	3.2	-	-	47.4	1.15
31	Ackerbau	5.9	21	18	2.3	1.19	85	Wald	7.2	13	70	6.2	1.26
32	Grasland	5.2	41	43	9.7	1.17	86	Ackerbau	5.1	18	38	2.1	1.17
33	Grasland	6.2	33	55	4.8	1.09	87	Ackerbau	6.2	24	44	1.8	1.19
34	Grasland	4.3	27	39	5.5	1.15	88	Wald	6.0	-	-	11.9	1.19
35	Grasland	5.6	28	49	3.8	1.16	89	andere	4.9	-	-	42.7	1.15
36	Ackerbau	5.8	26	36	2.4	1.20	90	Wald	3.4	-	-	13.2	1.28
37	Grasland	5.3	19	35	3.1	1.20	91	Wald	3.9	23	35	7.3	1.23
38	Ackerbau	5.9	28	23	2.1	1.17	92	Wald	3.7	15	22	10.8	1.08
39	Ackerbau	7.2	22	38	3.4	1.13	93	Wald	4.7	23	35	2.3	1.16
40	Wald	3.6	16	25	3.9	1.14	94	Soez.kultur	6.1	11	48	2.1	1.15
41	Grasland	4.7	24	34	3.1	1.17	95	Ackerbau	5.9	21	38	1.6	1.18
42	Wald	3.9	13	21	3.5	1.24	96	Soez.kultur	5.8	6	15	4.9	1.17
43	Wald	4.1	14	36	3.4	1.23	97	andere	5.3	12	36	2.4	1.21
44	Ackerbau	5.3	14	33	1.7	1.22	98	Grasland	6.1	11	23	4.7	1.09
45	Wald	5.4	47	46	13.6	1.23	99	Wald	5.5	12	45	4.8	1.05
46	Ackerbau	7.5	43	46	3.0	1.24	100	Grasland	4.3	17	30	5.3	1.15
47	Wald	3.1	17	22	11.9	1.15	101	Soez.kultur	7.2	17	44	2.5	1.31
48	Ackerbau	5.9	-	-	15.1	1.18	102	Ackerbau	7.2	6	60	1.5	1.26
49	Grasland	4.7	33	27	5.6	1.22	103	Ackerbau	6.3	27	41	2.7	1.17
50	Grasland	3.8	9	28	4.9	1.20	104	Grasland	4.4	22	32	4.2	1.15
51	Soez.kultur	7.3	6	39	1.6	1.28	105	Grasland	6.1	34	49	6.7	1.14
52	Grasland	5.3	27	26	5.5	1.31	106	Soez.kultur	7.3	11	34	1.9	1.20
53	Ackerbau	7.1	41	46	3.7	1.24							
54	Ackerbau	6.0	12	35	1.2	1.15							
55	Soez.kultur	7.0	25	37	1.4	1.18							

4 Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Studien zur langfristigen Entwicklung der Corg-Gehalte kombinieren häufig Daten verschiedener Analytik-Methoden sowohl mit Nassoxydation als auch Trockenveraschung (beispielsweise Reijneveld et al. 2009; Heikkinen et al. 2013). In solchen Fällen müssen die unterschiedlichen Messniveaus der Methoden zwingend berücksichtigt werden. Ansonsten wird die zeitliche Entwicklung verzerrt. Dies gilt auch, wenn Resultate der Schweizer FAL-Methode mit Resultaten des CN-Analysers kombiniert werden. Untersucht man wiederholte Beprobungen ausgewählter Standorte, sollten aufgrund von Doppelbestimmungen **standort-spezifische Umrechnungsfaktoren abgeleitet werden, um Resultate der FAL-Methode auf das Niveau der CN-Methode umzurechnen** (oder umgekehrt). Die Umrechnungsfaktoren können stark variieren, je nach Standort und Boden. Ist kein standort-spezifischer Faktor verfügbar, so empfehlen wir einen **allgemeinen Umrechnungsfaktor von 1.18 für Schweizer Böden**.

5 Literaturverzeichnis

FAL 1996 Referenzmethoden der Eidg. landwirtschaftlichen Forschungsanstalten. Zürich-Reckenholz

Gubler A, Schwab P, Wächter D, Meuli R G und Keller A 2015 Ergebnisse der Nationalen Bodenbeobachtung (NABO) 1985-2009. Zustand und Veränderungen der anorganischen Schadstoffe und Bodenbegleitparameter. Umwelt-Zustand 1507, Bern

Heikkinen J, Ketoja E, Nuutinen V und Regina K 2013 Declining trend of carbon in Finnish cropland soils in 1974-2009 Glob. Chang. Biol. 19 1456–69

Nelson D W und Sommers L E 1996 Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter Methods of Soil Analysis Part 3—Chemical Methods ed D L Sparks, A L Page, P A Helmke and R H Loeppert (Madison, Wis: Soil Science Society of America) pp 961–1010

Reijneveld A, van Wensem J und Oenema O 2009 Soil organic carbon contents of agricultural land in the Netherlands between 1984 and 2004 Geoderma 152 231–8

Rousseeuw P, Croux C, Todorov V, Ruckstuhl A, Salibian-Barrera M, Verbeke T, Koller M und Maechler M 2015 robustbase: Basic Robust Statistics