

INSTITUUT VOOR BODEMVRUCHTBAARHEID



GRONINGEN

CHEMISCHE BEPALING VAN DE INERTE
(VERKOOLDE) ORGANISCHE STOF IN DE GROND ?

H. P. DE ROOS
H. VAN DIJK

Rapport b 1967

476928

CHEMISCHE BEPALING VAN DE INERTE (VERKOOLDE) ORGANISCHE STOF
IN DE GROND ?

H.F. de Roos en H. van Dijk.

1. Inleiding

De organische stof in de grond vertoont, afhankelijk van bodemtype en -genese, waarbij inbegrepen de invloed van de bemoeiingen van de mens, aanzienlijke variaties in de onderlinge verhouding der samenstellende componenten.

Een vrij veel gebruikte indeling van de verteerde ("gehumificeerde") organische stof in de grond is die in fulvozuren, huminezuren, huminen en humuskool (zie b.v. van Dijk, 1959). Onder fulvozuren worden die organische verbindingen verstaan die met verdunde loog worden geëxtraheerd en bij aanzuren van het extract niet weer neerslaan. De met loog eveneens in oplossing gegane huminezuren vlokken bij aanzuren weer uit. De huminen zijn nog slechts met hete loog te extraheren, terwijl humuskool hierin volledig onoplosbaar is. Deze reeks is er dus een van afnemende oplosbaarheid. Men vermoedt dat huminen en humuskool ontstaan uit huminezuren door verdere condensatie en verlies van zuurgroepen (inkoling). Uit landbouwkundig oogpunt zou de min of meer "inerte" humuskool als vrijwel waardeloos moeten worden beschouwd of althans op een veel lager niveau moeten worden gewaardeerd dan de rest van de organische stof.

Verkoolde organische stof ontstaat echter zeker niet alleen langs de natuurlijke weg van humificatie. Een bij sommige gronden zeer belangrijke factor in dit opzicht is het ingrijpen van de mens. Om opnieuw frisse, jonge heide te krijgen voor de schapen werd de oude, struikachtig geworden heide vluchtig afgebrand, waarbij een deel van het materiaal slechts verkoolde. Zo ontstonden later heideontginningsgronden met een hoog "humus"-gehalte, waarbij de "humus" in werkelijkheid echter voor een deel bestond uit houtskool.

Ook in zwarte essen (thans zwarte enkeerden geheten) zijn dikwijls kooldeeltjes terug te vinden, afkomstig uit heide-

plaggen die via de potstal op deze bouwlanden terecht kwamen. Het sterk verschillende karakter van de organische stof bij heideontginningsgronden en zwarte enkeerden vergeleken met dat van b.v. de zwarte gleygronden (thans zwarte beekeerden genoemd), die van oudsher als grasland zijn gebruikt, hangt vrij zeker dan ook deels samen met het verschil in "kool"gehalte.

Verder zal het vroeger wel toegepaste afbranden van de bovenlaag bij de hoogveencultuur ("boekweiten") het koolgehalte van het veen ter plaatse sterk hebben doen stijgen. Bij een naderhand plaatsgevonden verving is deze bovenlaag gebruikt voor de aanmaak van dalgrond.

Een andere bron van "kool" in de grond is stadsvuilcompost waarvan bij de ontginning van zand- en dalgrond veel gebruik is gemaakt. Stadsvuilcompost bevat(te) n.l. vaak een aanzienlijk gehalte aan "huisbrandkool".

Het lijkt waarschijnlijk dat de grote variatie in gehalte aan organische stof (en in C/N-verhouding) die vooral bij zandgrond optreedt, dan ook mede berust op een variatie in percentage "kool". Kortleven (1963) concludeert echter ook bij kleigronden tot de aanwezigheid van variërende gehalten aan inerte organische stof, samenhangend met de zwaarte van de grond.

Het zou dus een belangrijke stap voorwaarts zijn als over een methode kon worden beschikt om de "inerte organische stof" in de grond te bepalen. Niet alleen zou dit een betere onderlinge vergelijking en waardering van de gronden voor wat betreft hun organische stof mogelijk maken, maar ook zou de studie van de organische stof-balans als uitgevoerd door Kortleven, hiermee zeer gebaat zijn.

2. Literatuur.

Om op grote schaal toegepast te kunnen worden moet de methode snel zijn en zo eenvoudig mogelijk van uitvoering. Het lag dus voor de hand om hiervoor een chemische methode te zoeken. Een hoopvol feit was dat men erbij stadsvuilcompost in is geslaagd een, zij het tamelijk gecompliceerde, methode te ontwerpen voor de bepaling van "huisbrandkool" (Gerretsen en Campen (1958) en Mebius (1961)).

Anderzijds vermeldt de literatuur echter enige pogingen bij grond die niet direct optimistisch stemmen.

Zo vermeldt Allison (1935) wel dat bij een bepaalde uitvoering van de oxidatie van de organische stof met een dichromaat-zwavelzuurmengsel de "inerte" C (afkomstig van spoorbaansintels) niet mee wordt geoxideerd, maar Shaw (1959) kon dit niet bevestigen. Shaw toonde aan dat de inerte C onder deze omstandigheden slechts langzamer wordt geoxideerd en bij vroegtijdig afbreken van de behandeling dus slechts voor een deel niet wordt meebepaald. Uit onderzoek van Riley (1938) blijkt verder dat alle koolsoorten zich in dit opzicht ook niet gelijk gedragen. Walkley (1947) concludeert echter dat bij toepassing van zijn modificatie van deze oxidatie de onderzochte soorten kool (bitumineuze kool, cokes, houtskool, grafiet) voor slechts 2-11% worden meebepaald. Bremner en Jenkinson (1960) komen daarentegen tot de conclusie dat het langs deze weg niet mogelijk is om C in "carbonized materials" te onderscheiden van C in "humus". Desondanks meenden wij dat nog niet alle mogelijkheden in deze richting uitputtend waren onderzocht en dat het voor het beoogde doel de moeite waard was deze oxidatiemethode nog in enkele richtingen verder te toetsen.

Er bestaat een uitgebreide literatuur over bepalingsmethoden voor organische stof. Daarin wordt de bruikbaarheid van een bepaalde methode gewoonlijk afgemeten aan de resultaten van de gloeiverliesbepaling of van de bepaling van elementaire koolstof volgens de droge verbranding. Methoden waarvan de resultaten niet zeer goed gecorreleerd zijn met die van één van beide laatstgenoemde bepalingen en ten opzichte hiervan een spreiding vertonen die groter is dan te verwachten op grond van normale analysefouten, worden daarbij als "slecht" gekwalificeerd.

In dit opzicht moet behalve de reeds genoemde methode van Walkley-Black ook de humusbepaling met permanganaat volgens Istscherekow (1904) gerekend worden tot de slechte methoden (zie b.v. Maton, e.a. (1954, 1956), Boratynski en Roszyk (1959). De vraag zou kunnen worden gesteld of de

methode Itscherekow misschien daarom "slecht" is omdat bij deze bepaling de "inerte" organische stof niet of slechts gedeeltelijk wordt meebepaald. Een aanwijzing in deze richting levert het onderzoek van Smith en Mapstone (1957) die concludeerden dat de eerste stap van de oxidatie van kool door een (alkalische)permanganaat-oplossing betreft de reactieve perifere groepen en dat bij een korte reactieduur de kool-"nucleus" slechts weinig wordt aangetast. Wij zagen hierin aanleiding ook aan de methode Itscherekow als potentiële bepalingmethode voor organische-stof-minus-kool aandacht te geven.

Tenslotte vermeldt de literatuur een aantal fractioneringsmethoden voor de organische stof die hierin bestaan dat succesievelijk door bepaalde behandelingen (b.v. extractie met loog, hydrolyse met sterke zuren e.d.) bepaalde groepen van verbindingen worden verwijderd, waarna een min of meer inert organisch residu achterblijft. In dit verband moet vooral de naam Springer (o.a. 1955, 1958,) worden genoemd. Ook in deze richting hebben wij pogingen aangewend om te komen tot een bepalingmethode voor inerte organische stof in de grond.

3. Materiaal en methoden

De opzet van het onderzoek was in principe als volgt: Diverse methoden die op grond van literatuuraanwijzingen of eigen ervaringen succes beloofden, werden eerst getoetst aan enkele, meer of minder goed gedefinieerde "modelstoffen". Na deze eerste zifting werd eventueel nog geprobeerd de meestbelovende methoden zodanig te verbeteren dat, althans bij deze modelstoffen, een redelijke differentiatie werd verkregen tussen kool en de overige organische stoffen.

Daarna werden deze methoden toegepast op een aantal gronden en compostmonsters waarvan bekend was of op goede gronden verwacht mocht worden dat ze zich onderscheidden ten aanzien van het gehalte aan inerte (verkoolde) organische stof.

3.1. Materiaal.

Een overzicht van de als "modelstoffen" gekozen materialen wordt gegeven in tabel 1.

Tabel 1. Gebruikte "modelstoffen" en hun gloeiverlies resp. gehalte aan koolstof.

No.	produkt	% gloei- verlies	% C _t
1.	cellulose(filtervlokken Schleicher & Schüll)	100,0	43,8
2.	stromeel (van winterrogge 1959)	95,6	46,5
3.	grafiet (venalis pulv.; Brocades)	-	61,1
4.	houstkool (carbo ligni pulv.B 50, Brocades)	95,6	85,6
5.	cokes I	90,9	-
6.	cokes II	89,3	-
7.	antraciet	93,6	-
8.	zwartveen I	83,5	-
9.	zwartveen II	-	52,8
10.	turfmolm	-	50,2

Aan de te ontwikkelen methode werd als eis gesteld dat de bepaling van inerte, verkoolde organische stof bij cellulose en stromeel negatief zou zijn. Ook van turfmolm meenden wij te mogen aannemen dat dit geen "kool" bevat. Zwartveen zou een zeker percentage ingekoolde organische stof kunnen bevatten (In de reeks veen - bruinkool - steenkool wordt wel een toenemende inkolingsgraad aangenomen). De keuze van de "modelstoffen" 3 t/m 7 spreekt wel voor zichzelf.

Tabel 2 vermeldt de grond- en compostmonsters waaraan de meestbelovende methoden werden getoetst.

Tabel 2. Percentage gloeiverlies van gebruikte materialen

No.	materiaal		% gloei- verlies	% h.br. kool
430	stalmestproef VP 315	I-1	10,6	
-	idem	I-2	10,8	
-	idem	I-3	11,4	
-	idem	I-4	11,5	
-	idem	I-5	11,8	
431	idem	II-1	12,2	
432	idem	III-1	10,2	
433	idem	IV-1	7,2	
434	idem	V-1	4,4	
124	zwarte enkeerd (zwarte es)		6,7	
133	zwarte humuspodsol		11,4	
126	mo_derpodsol (bruine humus-ijzer podsol)		2,2	
127	bruine enkeerd (bruine es)		2,9	
652	vers huisvuil (1961 I-1)		54,8	16,9
692	4 maanden gebroeid huisvuil (III-1)		44,3	23,5
698	idem + 50% doorgevroren zwartveen(III-7)		57,0	17,9
820	potproef VP 160 met 100 huisvuil		1,1	0,3
821	idem	600	3,1	2,0
822	idem	1100	5,5	3,5
823	idem	1600	7,5	5,5
824	idem	2100	9,8	5,7

De in het begin van tabel 2 genoemde monsters VP 315 zijn veenkoloniale gronden, waarop in een pottenproef 5 stalmesttrappen zijn gelegd. De nadere specificatie hiervan is als vermeld in tabel 3.

Tabel 3. Ouderdom en stalmesttrappen van 5 veenkoloniale gronden.

No.	Grond	ouderdom (jaren)	stalmesttrappen in g per kg grond				
			1	2	3	4	5
I	Pr 19 Borgercompagnie	+ 80	0	25	50	75	100
II	Pr 32 Emmercompascuum	+ 25	0	25	50	75	100
III	Pr 1051 Emmen	9	0	25	50	75	100
IV	Pr 1680 Bargercompascuum	4	0	25	50	75	100
V	IB 4	0	0	25	50	75	100

Indien tijdens de humificatie een zekere "inkoling" optreedt van de organische stof, dan zou te verwachten zijn dat het koolgehalte van de monsters in tabel 3 afneemt van boven naar beneden en van rechts naar links.

Op grond van hun verschillende ontstaansgeschiedenis, hun verschil in C/N-verhouding en in de aantastbaarheid van hun organische stof (CO₂-ontwikkeling en N-mineralisatie bij incubatie) werd verwacht dat de monsters 124, 133, 126 en 127 (tabel 2) duidelijke verschillen in percentage inerte verkoolde organische stof zouden vertonen.

De keuze van de monsters 652, 694 en 698 berust op hun verschillend gehalte aan huisbrandkool, zoals dit op de bij compost gebruikelijke wijze werd bepaald.

De monsters 820 t/m 824 tenslotte, zijn afkomstig van een 5 jaar oude potproef waarin stijgende hoeveelheden vers, verkleind huisvuil waren gemengd met glaszand. De opgegeven gehalten aan huisbrandkool werden bepaald volgens de bij compost gebruikelijke methode.

3.2. Methoden.

De gevolgde methoden kunnen globaal in twee groepen worden ingedeeld, n.l.:

- I. partiële oxidatie waarbij de inerte, verkoolde organische stof niet wordt geoxideerd;
- II. extractie of hydrolyse of een combinatie van extractie en/of hydrolyse en/of oxidatie, waarbij de inerte, verkoolde organische stof in het residu achterblijft.

De methoden kunnen in het kort als volgt worden beschreven:

Ad I.

- a. Modificaties van de oxidatie met dichromaat/zwavelzuur

(Kurmies 1949, Mebius 1960) die voor de totaalbepaling van alle organische stof, inclusief "kool" luidt: een hoeveelheid van het monster, die niet meer dan 150 mg organische stof mag bevatten, wordt gedurende 5-10 minuten behandeld met 40 ml geconcentreerd zwavelzuur. Onder koeling wordt 25 ml van een 2 n oplossing van kaliumdichromaat aan het mengsel toegevoegd, waarna het 1½ uur wordt verhit in een

kokend waterbad. Na afkoelen en aanvullen tot 250 ml wordt de resterende dichromaat getitreerd met 0,2 n Mohr's zout oplossing.

Als indicator wordt N-fenylantranilzuur gebruikt. Een variant van deze methode is de bepaling van organische stof volgens Walkley-Black (zie b.v. Piper; 1944).

b. Organische stof-bepaling volgens Istscherekow:

Bij 500 mg van het monster wordt 50 ml 0,2 n KMnO_4 -oplossing gepipetteerd. Na toevoeging van 50 ml water en 2 ml verdund zwavelzuur (1:10) wordt precies 50 minuten in een kokend waterbad verhit. Na afkoelen wordt 50 ml 0,2 n oxaalzuur gepipetteerd en 15 ml verdund zwavelzuur (1:10) toegevoegd. Getitreerd wordt met een 0,2 n KMnO_4 -oplossing.

c. 3 g van het monster wordt met 60 ml H_2O_2 -oplossing 15% gedurende 1 uur op een waterbad verhit. Na droogdampen wordt deze behandeling met 30 ml oplossing herhaald. Tenslotte wordt gedroogd en het gloeiverlies in het residu bepaald.

d. 2 g van het monster wordt met 160 ml van het reagens volgens Scharrer-Kürschner gedurende $1\frac{1}{2}$ uur onder terugvloei-koeler gekookt. Het residu wordt afgezogen op een filterkroes en daarin tenslotte het gloeiverlies bepaald. (Dit reagens is als volgt samengesteld: 1446 ml ijsazijn, verdund tot 2 liter met water, waarin is opgelost 55 g trichloorazijnzuur en 136 ml geconcentreerd salpeterzuur).

Ad II.

a. 3 g van het monster wordt behandeld met 100 ml $\frac{1}{2}\%$ NaOH-oplossing. Na afcentrifugeren wordt in een deel van het residu gloeiverlies bepaald en op het restant hydrolyse met zwavelzuur toegepast volgens IIb.

b. 1 g van het monster wordt gedurende 2 uur gehydrolyseerd met 10 ml zwavelzuur 80%. Na verdunning met water tot 400 ml wordt 5 uur aan een terugvloei-koeler gekookt. Na afzuigen op een filterkroes wordt in het residu het gloeiverlies bepaald.

c. 1 g van het monster blijft gedurende 24 uur met 10 ml reagens bij $40-50^\circ\text{C}$ staan. Na verdunning met 200 ml water wordt 2 uur aan een terugvloei-koeler gekookt. In het residu

- na centrifugeren wordt gloeiverlies bepaald. (Het reagens bestaat uit een mengsel van 200 ml ijsazijn, 40 ml geconcentreerd zwavelzuur en 200 ml azijnzuuranhydride).
- d. 1 g van het monster blijft met 10 ml 80% zwavelzuur 2 uur staan. Na toevoeging van 160 ml reagens volgens Scharrer-Kürschner wordt verder gehandeld als bij Id.
 - e. 1 g van het monster blijft met 10 ml 80% zwavelzuur 2 uur staan. Daarna wordt 200 ml water toegevoegd en 40 ml H_2O_2 -oplossing 30%. Gedurende 2 uur laten staan, 2 uur aan een terugvloeiakoeler koken en tenslotte afwerken als Ic.
 - f. Als IIc, doch met 160 ml Scharrer-Kürschner reagens dat hier per 2 l slechts 1335 ml ijsazijn bevat, overspoelen, in plaats van met 200 ml water.
 - g. 3 g van het monster blijft met 10 ml 80% zwavelzuur 2 uur staan, verder behandelen als IIe, doch na 2 uur koken een nacht laten staan. Voorzichtig 45 ml 33% NaOH toevoegen en 1 uur op waterbad verhitten. Na afzuigen in het residu gloeiverlies bepalen.
 - h. Na behandeling met het Scharrer-Kürschner reagens volgens Id wordt het droge residu behandeld met 80% zwavelzuur en verder afgewerkt als onder IIB.
 - i. Na behandeling met H_2O_2 als onder Ic wordt het residu behandeld met 80% zwavelzuur en afgewerkt als onder IIB.
 - j. Als IID, maar het reagens bevat nu 1250 ml in plaats van 1446 ml ijsazijn.
 - k. Als IIc, maar na drogen van het residu wordt dit behandeld met H_2O_2 en afgewerkt als onder Ic.

4. Resultaten.

Uit de opsomming onder "Methoden" blijkt dat onderzoeken in zeer uiteenlopende richtingen zijn gedaan. De meeste aandacht werd echter besteed aan de onder Ia vermelde methode, waarop diverse modificaties werden toegepast ter bewerking van de modelstoffen 1 t/m 4, 9 en 10 uit tabel 1. De resultaten waren als volgt:

4.1. Modificaties van de oxidatie met dichromaat/zwavelzuur.

4.1.1 Vervanging van het bij de voorbehandeling gebruikte geconcentreerd zwavelzuur door lagere concentraties.

De in Ia aangegeven hoeveelheid van 40 ml geconcentreerd zwavelzuur, waarmee het monster wordt behandeld vóór de toevoeging van dichromaat, werd vervangen door zwavelzuuroplossingen van 90, 80, 70, 60, 50, 40, 25 en 15% en door gedestilleerd water; overigens bleef de werkwijze gelijk. De resultaten zijn opgenomen in figuur 1, waarin de concentraties van de zwavelzuuroplossingen zijn uitgezet tegen de gevonden hoeveelheid C in % van het volgens element-analyse gevonden percentage C_t (zie tabel 1).

Het blijkt, dat de koolstof van cellulose en stromeel ook bij lagere zwavelzuur-concentraties vrij goed wordt teruggevonden. Turfmolm en zwartveen dalen aanvankelijk vrij snel, daarna wat langzamer. Het gebruikte houtskool wijkt in zoverre af, dat tot ongeveer 75% zwavelzuur meer C wordt gevonden dan bij voorbehandeling met geconcentreerd zwavelzuur, waarna de verhouding C/C_{e1} snel daalt. Hetzelfde vond Snethlage (1955) bij een aantal suikers en organische zuren, terwijl dit verschijnsel ook door Walkley (1947) werd geconstateerd. Grafiet laat een onmiddellijke en sterke daling zien in het percentage teruggevonden C. Riley (1938) deed onderzoek naar de aantastbaarheid van koolstof in verschillende vormen, waarbij hij in plaats van zwavelzuur "stroperige" (dus geconcentreerde, waarschijnlijk 85%-ige) fosforzuur gebruikte. Hij vond, dat de hoeveelheid water in het $K_2Cr_2O_7/H_3PO_4$ mengsel de reactiesnelheid sterk beïnvloedt, speciaal bij die soorten koolstof, die onder hoge temperaturen zijn ontstaan (z.g. hoog

gegrafiteerde C), waarin veel minder C werd teruggevonden bij verdere verdunning van het zuur. De resultaten vermeld in figuur 1 stemmen hiermee dus goed overeen.

4.1.2 Verlaging van de concentratie der bichromaatoplossing.

Walkley (1947) toonde reeds aan, dat de concentratie van de bichromaatoplossing, evenals de korrelgrootte van het monster, van secundair belang is bij de oxydatie van koolstof, omdat deze factoren zeer sterk worden overschaduwed door de zuurconcentratie.

Proeven die in die richting werden genomen, geven dan ook blijkens figuur 2 geen sterk uiteenlopende curven te zien voor de verschillende gebruikte stoffen; dit in tegenstelling tot figuur 1, waarin een drietal groepen zijn te onderkennen. Opgemerkt dient te worden, dat de lagere concentraties van het bichromaat werden verkregen door toevoeging van water aan het reactiemengsel na de voorbehandeling met zwavelzuur, opdat ten opzichte van de hoeveelheid te oxyderen materiaal evenveel bichromaat aanwezig zou zijn als bij de oorspronkelijke behandeling.

4.1.3 Invloed van verhittingstijd.

Uit figuur 3a blijkt, dat de curven der verschillende materialen gaan uiteenlopen, naarmate de tijd van verhitten in het waterbad wordt verkort, zodat bij een verhittingstijd van slechts een kwartier van carbo ligni de kleinste hoeveelheid C werd teruggevonden.

Dit gaf aanleiding tot het combineren van de resultaten van figuur 1 met die van figuur 3a. Na voorbehandeling met 50% zwavelzuur (figuur 3b), 15% zwavelzuur (figuur 3c) en water (figuur 3d) werden verschillende verhittingstijden aangehouden. In figuur 3b gedraagt carbo ligni zich afwijkend, hetgeen te wijten is aan de piek in de curve van dit materiaal in figuur 1. In de figuren 3 c en 3d zijn de verschillende materialen, evenals in figuur 1, weer in drie groepen uiteengevallen, waarbij de curve van houtskool zich zelfs geheel van die van de andere stoffen heeft verwijderd. Ook hieruit blijkt dat de koolstof van cellulose en stromeel ook bij

kortere verhittingstijd in vergelijking tot de min of meer "inerte" C van houtskool betrekkelijk goed wordt teruggevonden. Een absolute differentiatie, hetgeen het primaire doel van het onderzoek was, is echter niet bereikt.

Bij vergelijking van de curven van figuur 3 blijkt de voorbehandeling van het monster met 15% zwavelzuur, gevolgd door oxidatie met dichromaat gedurende $1\frac{1}{2}$ uur in een kokend waterbad het doel nog het dichtstte benaderen. Tot deze conclusie kwam ook Mebius, (1960) langs een andere weg. Immers liggen de C/C_{e1} -verhoudingen van de onderzochte stoffen hier het verst van elkaar verwijderd.

4.1.4 Toetsing van de "dichromaat/15% H_2SO_4 /1 $\frac{1}{2}$ uur op 100°"-variant aan grondmonsters.

Al leverde het onderzoek aan modelstoffen dan ook geen absolute bepaling van organische stof - minus - "kool", toch gaven de resultaten hoop dat langs deze weg een voor de onderlinge vergelijking van grondmonsters bruikbare, zij het conventionele, graadmeter voor de mate van "inkoling" der organische stof zou kunnen worden verkregen. Dit werd getoetst aan monsters veenkoloniale grond van de objecten vermeld in tabel 3. Daartoe werd in deze monsters, overeenkomstig de conclusie aan het slot van 4.1.3, het gehalte aan koolstof bepaald (in feite dus het dichromaatverbruik) volgens de methode beschreven onder Ia met vervanging van geconcentreerd zwavelzuur door een 15%-ige oplossing hiervan. De gevonden C-gehalten werden uitgedrukt in percentages van de C-gehalten, verkregen door de bepaling op de oorspronkelijke wijze (dus met gebruikmaking van geconcentreerd zwavelzuur) uit te voeren. De gevonden procentuele verhoudingen zijn opgenomen in tabel 4.

Tabel 4. Verhouding C(gemakkelijk oxideerbaar) / C (totaal) bij de 5 veenkoloniale gronden met 5 stalmeesttrappen van tabel 3.

No.	stalmeesttrappen				
	1	2	3	4	5
I	50,0	55,0	55,7	56,6	56,2
II	62,5	66,7	69,0	68,7	69,2
III	61,1	67,0	68,2	69,0	67,0
IV	62,2	64,9	67,5	65,0	66,3
V	70,0	63,8	66,7	64,8	69,2

Gezien de resultaten van het onderzoek aan modelstoffen werd verwacht dat naarmate de monsters afkomstig waren van oudere gronden, bij dezelfde stalmeesttrappen minder C zou worden teruggevonden. Immers is te verwachten dat de vertering van de organische stof daarin verder is voortgeschreden en dat een gedeeltelijke "inkoling" is opgetreden. Van deze "ingekoolde" organische stof zou een gedrag als dat van houtskool te verwachten zijn, m.a.w. de in 4.1.3 aangenomen methode zou moeten leiden tot een duidelijke verlaging van de verhouding C (gemakkelijk oxideerbaar)/C (totaal), naarmate de grond ouder is.

Uit tabel 4 blijkt inderdaad dat in de jongste grond (V.1) 20% meer C wordt teruggevonden dan in de oudste grond (I.1). De overgang via tussenliggende monsters is echter niet geleidelijk, zoals gehoopt werd, doch de nummers II.1, III.1 en IV.1 geven integendeel nagenoeg gelijke uitkomsten. De stalmeesttrappen schijnen verder de verschillen tussen II, III, IV en V uit te wissen, zodat alleen de oudste grond I lagere cijfers te zien geeft, doch de overige alle vrijwel in dezelfde orde van grootte liggen.

Een variantieanalyse op het gehele cijfermateriaal van tabel 4 leidde eveneens tot de conclusie dat grond I sterk afwijkt en dat de gronden II t/m V niet kunnen worden onderscheiden.

Wel blijkt er een significante invloed te zijn van de

grootte van de stalmestgift in die zin dat, overeenkomstig de verwachtingen, bij de hoogste stalmestgiften de hoogste cijfers zijn gevonden. Het object V-0 stalmest met het percentage 70 (links onderaan in tabel 4) bleek voor ca. 70% van de kwadraatsom afwijkingen verantwoordelijk te zijn.

Er is daarom ook nog een variantieanalyse uitgevoerd op het cijfermateriaal zonder grond I en zonder de 0-stalmesttrap. Dit leverde een duidelijke bevestiging op van het genoemde stalmesteffect. Hierbij kwam echter ook naar voren dat de oudste gronden (I dus buiten beschouwing gelaten) eerder de hoogste cijfers opleverden, hetgeen dus juist het omgekeerde is van wat werd verwacht.

Het geheel overziend menen wij te moeten concluderen dat deze modificatie van de organische stof-bepaling met dichromaat/zwavelzuur geen bruikbare maatstaf voor de "inkolingsgraad" bij deze grondmonsters heeft opgeleverd. In een verdere toetsing aan andere grondmonsters zagen wij weinig heil.

4.1.5. De "humus"-bepaling volgens Walkley-Black.

De dichromaat-zwavelzuur-oxidatie volgens de methode van Walkley en Black werd nog afzonderlijk beproefd.

Hierbij werd als volgt te werk gegaan (zie Piper, 1944): Aan 1 gram grond (bij een organische stof gehalte van meer dan 20% naar verhouding minder inwegen) in een 250 ml maatkolf wordt achtereenvolgens 20 ml van een 2 n $K_2Cr_2O_7$ -oplossing in water en 20 ml geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd. De temperatuur stijgt hierbij kort tot 110 à 120°C. Na $\frac{1}{2}$ uur staan en afkoelen wordt aangevuld met water tot 250 ml. Het dichromaatverbruik wordt bepaald als aangegeven in 3.2 onder Ia.

Deze uiterst eenvoudige methode bleek namelijk de tot dusver toegepaste, indirecte en zeer gecompliceerde bepaling van organische stof (exclusief huisbrandkool) bij stads- vuilcompost te kunnen vervangen (van Dijk en de Roos). Daarbij bleek voor het gehalte aan organische stof (exclusief kool) ten naaste bij te gelden:

% org. stof = 2,53.% C_{WB} - 4,9 waarin C_{WB} = koolstofgehalte volgens Walkley-Black. Bij deze bepaling bleek de huisbrandkool niet in betekenende mate mee te worden geoxideerd.

Toepassing van deze methode op enkele "modelstoffen", genoemd in tabel 1, leverde de resultaten die zijn vermeld in tabel 5.

Tabel 5. Resultaten verkregen met de methode Walkley-Black bij enkele "modelstoffen" (inweeg 100 mg).

No.		% gloeiverlies	% C_t	% C_{WB}	$\frac{C_t}{C_{WB}}$	<u>gloeiverlies</u>
						C_{WB}
1	cellulose	100,0	43,8	40,6	1,08	2,45
2	stromeel	95,6	46,5	41,4	1,12	2,31
4	houtskool	95,6	85,6	67,0	1,28	1,43
6	cokes II	89,3	-	3,6	-	24,8
8	zwartveen	83,5	-	38,7	-	2,16

Uit tabel 5 volgt dat de koolstof in cellulose en stro-meel voor resp. 92 en 89% wordt teruggevonden. Bij houtskool is dit percentage echter ook nog 78. Cokes wordt daarentegen slechts in geringe mate aangetast (De kool in compost heeft het karakter van cokes en niet van houtskool). De factoren 2,45; 2,31 en 2,16 (laatste kolom) zijn van dezelfde orde van grootte als bij compost waar, zoals vermeld, een factor van ca. 2,53 werd gevonden (maar 4,9 moest worden afgetrokken van $2,53 \times \% C_{WB}$).

Vervolgens werd de methode Walkley-Black uitgevoerd aan 18 monsters van zeer uiteenlopende zandgronden w.o. bekeerden onder gras, jonge ontginningsgronden en zwarte enkeerden; gronden dus, waarbij een zeer verschillend gehalte aan "humuskool" kon worden verwacht. Van deze gronden was tevens C_t bekend ("elementairanalyse"). Het bleek nu dat tussen C_{WB} en C_t bij deze gronden het verband bestaat (figuur 4): $C_t = 1,38 C_{WB} - 0,10$ ($r = 0,986$). (Gewoonlijk wordt een factor van 1,30 aangenomen voor de omrekening van C_{WB} in C_t). De factor 1,38 is bijna dezelfde als gevonden werd voor houtskool, dat zich hier dus niet onderscheidt van de organische stof in de grond als geheel.

Het gloeiverlies bleek bij deze 18 zandgronden gemiddeld gelijk te zijn aan $2,70 \times C_{WB}$. Deze vermenigvuldigingsfactor (die varieerde van 2,50 tot 3,00) is dus duidelijk hoger dan bij cellulose, stromeel en zwartveen. Anders gezegd: de oxidatie verloopt (nog) minder kwantitatief dan bij deze 3 materialen, maar dit kon niet op aannemelijke wijze in verband worden gebracht met een verschil in gehalte aan "ingekoolde" organische stof.

Conclusie: de huisbrandkool in compost is kennelijk veel moeilijker oxideerbaar dan "humuskool" (en ook houtskool). De methode Walkley, Black is daardoor niet te gebruiken voor de bepaling van inerte (verkoolde) organische stof.

4.2. De "humus"-bepaling volgens Istscherekow.

4.2.1. Onderzoek aan modelstoffen.

Het in 3.2 onder Ib gegeven voorschrift voor de organische stofbepaling volgens Istscherekow vermeldt een inweeg van 500 mg. Voor de modelstoffen met hun hoge gehalte aan organische

stof is dit echter veel te veel. De theoretisch maximaal toelaatbare inweeg aan organische stof kan als volgt worden berekend: Toegevoegd worden 50 ml KMnO_4 -oplossing 0,2 n; dat zijn 10 me KMnO_4 die voor de oxidatie in zure oplossing 5 mAt zuurstof kunnen leveren, waarmee in principe $2\frac{1}{2}$ mAt = 30 mg koolstof kan worden geoxydeerd tot CO_2 . Van organische stof die voor 58% uit koolstof bestaat (de organische stof in de meeste gronden heeft overigens gemiddeld een lager C-gehalte) zou dus, zo berekend, maximaal ca. 52 mg kunnen worden ingewogen.

Nu is de koolstof in de organische stof echter normaliter niet in elementaire vorm aanwezig, maar in organische verbindingen die ook reeds zuurstof bevatten en wel ruwweg 30 à 40 gewichtsprocenten. Anderzijds is echter ook zuurstof nodig om de ca. 4 à 6% waterstof in deze organische verbindingen te oxideren. Globaal genomen is dus gemiddeld ca. $2\frac{1}{2}$ atoom O aanwezig op 5 atomen H, hetgeen elkaar juist compenseert. (Hier schuilt overigens een der analysefouten van deze bepaling, zowel als van die waarbij het dichromaatverbruik wordt bepaald). Dit betekent dus dat de maximale inweeg aan organische stof met de elementaire samenstelling als bij grond voorkomt theoretisch inderdaad ca. 52 mg is.

De formule voor de berekening van het percentage organische stof volgens Istscherekow bij een inweeg van 500 mg luidt dan ook: ml. getitreerde KMnO_4 0,2 n x 0,20576. Wanneer alle eerst-toegevoegde KMnO_4 precies wordt verbruikt, is voor de titratie van de daarna toegevoegde oxaalzuur opnieuw 50 ml KMnO_4 0,2 n nodig. Het berekende gehalte aan organische stof is dan derhalve: $50 \times 0,20576 = 10,3\%$, hetgeen bij een inweeg van 500 mg overeenkomt met 51,5 mg organische stof.

In verband hiermee is de Istscherekow-bepaling bij de "modelstoffen", waarvan de no's 1,2,4,6,7 en 8 uit tabel 1 werden genomen, uitgevoerd bij een inweeg van 50 resp. 25 mg. De uitkomsten zijn vermeld in tabel 6.

Tabel 6. Vergelijking van gloeiverlies- en Istscherekow-cijfers bij enkele "modelstoffen".

No.	% gloei- verlies	Inweeg 50 mg			Inweeg 25 mg	
		% org. stof Ist.	Ist.in% van gloeiv.	(mg C)	% org.stof Ist.	Ist.in % van gloeiv.
1 cellulose	100,0	47,4	47	21,9	61,0	61
2 stromeel	95,6	38,2	40	23,2	57,8	60
4 houtskool	95,6	48,7	51	42,8	68,8	72
6 cokes II	89,3	-	-	-	14,0	16
7 anthraciet	93,6	10,8	12	-	19,3	21
8 zwartveen	83,5	40,9	49	ca. 24	57,1	68

Bij een inweeg van 50 mg blijken van cellulose, stromeel, houtskool en zwartveen resp. slechts 47, 40, 51 en 49% te worden teruggevonden bij de methode Istscherekow, alhoewel de inweeg aan C toch, behalve bij houtskool, ruimschoots beneden het theoretisch toelaatbare maximum van 30 mg ligt. Ook bij inweeg van 25 mg is de oxidatie van deze stoffen verre van kwantitatief (de ingewogen hoeveelheid organische stof komt hier overeen met die in 500 mg grond met maximaal 5% organische stof).

Opvallend is ook hier het verschil in gedrag van houtskool enerzijds en cokes en antraciet anderzijds. De beide laatste vertonen het gehoopte, en op grond van de literatuur ook verwachte, gedrag n.l. een slechte oxideerbaarheid met KMnO_4 . De methode Istscherekow blijkt echter, evenals de methode Walkley-Black, geen differentiatie te geven tussen houtskool en organische materialen als cellulose, stromeel en zwartveen.

Gezien deze resultaten bij "modelstoffen" leek een toetsing van de methode Istscherekow aan grondmonsters uit het oogpunt van bepaling van inerte, "verkoalde" organische stof, weinig zinvol. Dat toch nog enkele grondmonsters in het onderzoek werden betrokken was dan ook deels om beter geïnformeerd te worden over deze methode, die nog steeds in enkele laboratoria wordt toegepast voor de bepaling van de totale organische stof in de grond.

4.2.2 Onderzoek aan grondmonsters.

In enkele grondmonsters uit tabel 2 werd het gehalte aan organische stof bepaald volgens Istscherekow, als beschreven in 3.2 onder Ib, dus bij een inweeg van 500 mg. Om een betere onderlinge vergelijking te krijgen werd bij de monsters met meer dan 5% organische stof (gloeiverliesmethode) de bepaling van Istscherekow tevens uitgevoerd aan een inweeg die precies 25 mg organische stof bevatte. De resultaten zijn vermeld in tabel 7.

Tabel 7. Vergelijking van gloeiverlies- en Istscherekowcijfers bij enkele grondmonsters.

No.	% gloei-inweeg 500 mg grond		% org.stof inweeg 25 mg org.st.			
	verlies % org.st. Ist.	% org.st. Ist.	Ist. in % van gloeiv.	% org.stof Ist.	Ist. in % van gloeiv.	
<u>Veenkoloniale grond</u>						
430	> 80 jr. oud	10,6	5,4	51	7,4	70
431	ca. 25 jr oud	12,2	6,2	51	9,2	75
432	9 jr. oud	10,2	5,4	53	7,6	74
433	4 jr. oud	7,2	4,4	61	5,0	79
434	0 jr. oud	4,4	3,2	73	-	-
<u>andere zandgronden</u>						
124	zw. enkeerd	6,7	4,6	69	4,7	70
133	zw.hu.podzol	11,4	5,4	47	6,9	60
126	moderpodzol	2,2	1,6	73	-	-
127	br.enkeerd	2,9	2,1	72	-	-

Uit de cijfers in tabel 7 blijkt dat ook bij grondmonsters met de methode Istscherekow veel lagere waarden voor % organische stof worden verkregen dan volgens de gloeiverliesmethode. De cijfers voor Ist. in % van gloeiverlies bij de veenkoloniale gronden suggereren bij een inweeg van 500 mg grond een toenemende oxideerbaarheid naarmate de grond jonger is. Dit blijkt echter te worden veroorzaakt door een verschillende inweeg aan organische stof. Beperkt men het laatste tot maximaal 25 mg dan blijkt bij de veenkoloniale gronden de oxideerbaarheid te schommelen tussen 69 en 75% zonder dat nog van een trend sprake is.

Bij de 4 andere zandgronden blijkt de oxideerbaarheid bij een inweeg van maximaal 25 mg organische stof zonder aanwijsbare reden, i.c. verschil in "kool"-gehalte, te variëren van 60-73% (dezelfde variatie vertoonden cellulose, stromeel, houtskool en zwartveen).

Omdat cokes en antraciet bij de modelstoffen een afwijkend gedrag vertoonden is de bepaling van Istscherekow ook nog uitgevoerd aan monsters van de potproef VP 160 (zie 3.1), waarvan bekend was dat ze "huisbrandkool" bevatten (en ook hoeveel). De resultaten zijn vermeld in tabel 8.

Tabel 8. Istscherekow-cijfers bij enkele grondmonsters met bekend gehalte aan "huisbrandkool" (inweeg 500 mg grond).

No.	gloeiverlies	% organische stof	
		(gloeiverlies-kool)	Istscherekow
820	1,1	0,7	0,15
821	3,1	1,2	0,90
822	5,5	1,8	1,55
823	7,5	2,3	2,50
824	9,8	<u>3,0</u>	<u>3,45</u>
gem.		1,8	1,71

Het gemiddelde percentage organische stof volgens Istscherekow (1,71) blijkt 95% te zijn van de gemiddelde waarde (1,8) voor % (gloeiverlies-kool). Dit is dus hoger dan de ruim 70% die bij de vorige grondmonsters werd gevonden (bij inweeg van maximaal 25 mg organische stof). Het verschil moet worden verklaard uit een (gering) KMnO_4 -verbruik door de kool (zoals bij cokes en antraciet). In elk geval wordt het grootste deel van deze kool niet mee bepaald bij Istscherekow. Tot op zekere hoogte kan hier dus inderdaad van een differentiatie tussen organische stof en kool gesproken worden.

Resumerend kan dus worden gezegd dat voor "humuskool" en houtskool ook KMnO_4 nog een te sterk oxidatiemiddel blijkt te zijn, maar dat huisbrandkoolresten, afkomstig van een compostbemesting, slechts voor een gering deel bij de methode

Istscherekow worden meebepaald (Alhoewel niet aan deze grondmonsters nagegaan kan er, gezien andere ervaringen, overigens weinig twijfel aan bestaan dat de "dichromaat" /15% H_2SO_4 -oxidatie, als toegepast in 4.1.4 en de methode Walkley-Black, hier ook een goede, wellicht zelfs betere, differentiëring zou hebben gegeven: als de methode Istscherekow.

4.3. Overige resultaten.

4.3.1. Onderzoek aan modelstoffen.

De resultaten van de toepassing van de overige, in 3.2 beschreven behandelingen bij enkele "modelstoffen" zijn samengevat in tabel 9. De behandeling met waterstofperoxide (Ic) blijkt het gloeiverlies van houtskool en cokes niet te beïnvloeden. Het blijkt echter dat van cellulose slechts ca. 1/3 in oplossing gaat en van stromeel ook minder dan de helft.

Wordt de behandeling met H_2O_2 gevolgd door hydrolyse van het residu met zwavelzuur (Iii) dan wordt het beeld iets gunstiger in zoverre, dat er van cellulose en stromeel nu veel minder resteert dan van zwartveen. Toch zijn de cijfers nog niet zodanig, dat verwacht mag worden met deze methode het beoogde doel te kunnen bereiken. Het residu van zwartveen lijkt n.l. nog te groot.

Omkering van het procédé (eerst hydrolyse, daarna H_2O_2 -behandeling, zie Iie) geeft ongeveer hetzelfde beeld. Weliswaar blijft van cellulose niets over, maar daarentegen resteert van stromeel een grotere hoeveelheid. Eerst wanneer de methode Iie nog wordt aangevuld met een NaOH-behandeling (IIg) bieden de cijfers een gunstig perspectief. Houtskool en antraciet zijn slechts voor een klein deel aangetast, cellulose en stromeel zijn geheel of bijna geheel verdwenen, terwijl van zwartveen nog een kleine 4% resteert, hetgeen heel goed ingekoolde organische stof zou kunnen zijn.

De behandeling met H_2O_2 lieten we ook nog voorafgaan door acetolyse, beschreven als methode IIk. Hier viel houtskool echter weer geheel uit de toon, doordat daarvan te veel werd aangetast.

Vier methoden, n.l. IIh, IId, IIj en IIf, bevatten o.a.

TABEL 3. Resultaten van de behandeling van "modelstoffen" met oxidatie- en/of hydrolyse- en/of extractiemiddelen.

monster	gloeiv. H ₂ O ₂		H ₂ O ₂ + Hy		Hy + H ₂ O ₂ + NaOH		Ac + H ₂ O ₂		S.K.		S.K. Hy + Hy S.K.		Hy + S.K. S.K.		Ac + S.K.		NaOH.		NaOH + Hy		
	Ic	Iii	Iii	Iie	Iig	Iik	Id	Iih	Iid	Iij	Iif	Iia ¹	Iia ¹	Iia ¹	Iia ¹	Iia ¹	Iia ¹	Iia ¹	Iia ¹	Iia ¹	
cellulose	100,0	68,4	1,9	0	-	0	-	-	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
stromerol	95,6	55,3	1,7	7,1	0,4	0,8	42,9	0,7	0,4	1,0	0	62,2	62,2	0	0	0	0	0	0	7,8	
suursteen	85,9	31,9	19,6	17,2	3,8	-	15,6	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,0
houtskool	95,6	99,4	96,0	98,4	95,5	68,2	102,8	98,7	109,5	107,0	108,6	98,3	98,3	108,6	108,6	98,3	98,3	98,3	98,3	98,3	96,0
rookes I	90,0	99,9	97,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97,7
antraciet	93,6	-	-	95,0	96,8	93,8	90,2	-	117,0	117,4	115,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Opmerking. 1. De cijfers (in kolom 3 en volgende kolommen) geven het percentage van het totale gloeiverlies dat bij de verschillende behandelingen niet in oplossing werd gebracht of door oxidatie werd verwijderd.

2. Voor een omschrijving van de diverse behandelingen wordt verwezen naar 3.2.

de behandeling Id met het al dan niet gemodificeerde reagens van Scharrer-Kürschner, dat (tot dusver) wordt gebruikt voor de isolering van cellulose + kool in stadsvuilcompost. Uitgezonderd IIh komen de resultaten alle hierin overeen, dat bij houtskool en antraciet het gloeiverlies toeneemt (de cijfers liggen boven de 100%). Slechts de behandeling IIh, die overeenkomt met de gebruikelijke huisbrandkoolbepaling bij compost vertoont een gunstig beeld.

Tenslotte bleek de NaOH-extractie volgens Springer, al (IIa) dan niet (IIa') gevolg door hydrolyse, bij stromeel een te groot residu achter te laten.

4.3.2. Toetsing aan grond- en compostmonsters.

Bij het maken van een keuze uit de beschreven methoden, aan de hand van de bij de behandeling van modelstoffen verkregen resultaten is het duidelijk dat voor toetsing in aanmerking komen de methoden IIh (Scharrer-Kürschner reagens, gevolgd door hydrolyse) en IIg (hydrolyse + H_2O_2 behandeling + NaOH-extractie). Ter vergelijking werden daarbij ook de methoden Ic en Iii (resp. H_2O_2 -behandeling en H_2O_2 -behandeling gevolgd door hydrolyse) op enkele monsters toegepast.

Dat methode Ic, hoewel daarmee bij de modelstoffen geen goed resultaat werd verkregen, toch aan grondmonsters werd toegepast, had eigenlijk een ander motief: De behandeling met H_2O_2 vormt n.l. een onderdeel van de bepaling van de granulaire samenstelling van grond (zij het dat daar een 30 à 40-procentige H_2O_2 -oplossing wordt gebruikt) en van de bepaling van de uitwisselingscapaciteit van de organische stof in grond. Deze behandeling is bedoeld om de organische stof door oxidatie te verwijderen. Wij waren er in geïnteresseerd in hoeverre deze behandeling bij diverse gronden aan dit doel beantwoordde.

De resultaten van de verschillende behandelingen bij een aantal grondmonsters zijn samengevat in tabel 10.

Uit deze tabel blijkt dat de bij compost gebruikelijke bepaling van huisbrandkool (S.K.+Hy; behandeling IIh) bij grondmonsters zeer uiteenlopende resultaten geeft die geen plausibele "kool"-gehalten opleveren.

Verder blijkt door de behandeling met H_2O_2 (kolom Ic) de

TABEL 10. Resultaten van de behandeling van enkele grond- en compostmonsters met oxydatie en/of hydrolyse en/of extractiemiddelen.

monster	gloeiv.	S.K. + Hy IIh	H ₂ O ₂ Ic	H ₂ O ₂ + Hy IIIi	Hy + H ₂ O ₂ + NaOH ² IIg
430 (VP 315 I ¹)	10,6	17,4	33,0	12,2	22,3
- I ²	10,8	-	33,3	12,5	21,4
- I ³ ₄	11,4	-	35,1	9,2	18,8
- I	11,5	-	33,0	10,0	21,5
- I ⁵	11,8	-	33,9	8,9	23,6
431 II ¹	12,2	8,3	21,3	7,0	12,0
432 III ¹	10,2	-	27,4	7,8	13,8
433 IV ¹	7,2	-	29,2	10,4	15,8
435 V ¹	4,4	12,4	40,9	17,0	15,2
124 zw. enkeerd	6,7	16,7	46,3	19,4	20,4
133 zw.hu.pods.	11,4	-	38,6	13,2	15,0
126 mo-derpods.	2,2	88,7	90,9	45,4	45,4
127 br.enkeerd	2,9	-	79,3	41,4	39,2
652 (I ¹)	54,8	30,8	-	-	40,4
692 (III ¹)	44,3	59,0	-	56,9	63,0
698 (III ⁷)	57,0	31,4	-	-	44,5
820 (VP 160)	1,07	34	-	34,5	48,2
821	3,11	60	-	-	78,0
822	5,5	67	-	65,6	84,9
823	7,5	70	-	-	81,6
824	9,8	70	-	76,5	92,4

De cijfers in de kolommen IIh, Ic, IIIi en II g geven het percentage van het totale gloeiverlies dat bij de toegepaste behandeling (beschreven in 3.2) niet in oplossing werd gebracht of door oxydatie werd verwijderd.

organische stof voor een belangrijk deel (bij enkele monsters zelfs voor het grootste deel) niet te worden geoxideerd, zoals ook was te verwachten op grond van de resultaten bij de "modelstoffen". Mede gezien hetgeen volgt is er niets dat erop wijst dat we hier te maken hebben met een bepaling van "humuskool".

Laat men deze behandeling volgen door hydrolyse met zwavelzuur (III) dan gaat aanmerkelijk meer organische stof in oplossing. De cijfers voor 692 (compost) en voor 820, 822, en 824 vertonen goede overeenkomst met de huisbrandkoolcijfers uit kolom IIh. Bij de monsters veenkoloniale grond is er bij III nauwelijks enig verband met de stalmestgift (VP 315 I¹ t/m I⁵) maar er is wel verband met de ouderdom (II¹ t/m V¹), aannemend dat I¹ evenals in 4.1.4 een "uitbijter" is. Dit verband is echter ook hier zodanig, dat het percentage niet geoxideerde (en gehydrolyseerde) organische stof toeneemt naarmate de grond jonger is.

Nogmaals, het is niet aan te nemen dat het percentage "kool" toeneemt naarmate de grond jonger is. Men zou dit zo kunnen interpreteren dat bij toenemende humificatie de oxideerbaarheid van de organische stof door een maximum gaat.

Dit is, voorzover ons bekend, een geheel nieuwe veronderstelling die echter op zichzelf niet onredelijk is en ook wel steun vindt in de proeven met "modelstoffen". Uit kolom Ic van tabel 9 blijkt immers duidelijk dat cellulose en ook stromeel slechts gedeeltelijk door H₂O₂ worden geoxideerd, terwijl het sterk gehumificeerde (en microbiologisch slecht aantastbare) zwartveen voor een groter deel door H₂O₂ wordt geoxideerd.

Dit zou inhouden dat fulvozuren en huminezuren relatief gemakkelijk door H₂O₂ worden geoxideerd, hetgeen goed klopt met onze ervaringen bij de bepaling van de uitwisselingscapaciteit van de organische stof in de grond. Bij zandgronden bleek n.l. de uitwisselingscapaciteit van de grond in vrijwel even sterke mate (tot bijna nul) te dalen door extractie met verdunde loog (waarbij fulvozuren en huminezuren worden verwijderd) als door behandeling van de grond met H₂O₂.

Als deze hypothese juist is, dan zou de oxideerbaarheid van de organische stof in grond pas weer gaan afnemen als er meer fulvo- en huminezuren overgaan in "humuskool" dan er bijkomen door humificatie van vers materiaal. Dit stadium wordt in normale grond waar regelmatige aanvoer is van vers materiaal, echter niet spoedig bereikt.

Men kan het ook zo zeggen: Bij de meeste gronden zou de toename van de oxideerbaarheid van de organische stof door de vertering van relatief vers materiaal de afname van de oxideerbaarheid als gevolg van een inkolingsproces wel eens kunnen overtreffen en daardoor het inkolingsproces heel lang maskeren. Dit zou impliceren dat een bepalingmethode voor de ingekoolde organische stof in grond niet moet worden gezocht in een partiële oxidatie, maar eerder in de richting van extractie en/of hydrolyse.

Ook bij de 4 zandgrondmonsters 124, 133, 126 en 127 wijzen de cijfers in tabel 10, kolom III, er niet op, dat we hier met een "kool"-bepaling te maken hebben, waarbij onder kool zou moeten worden verstaan moeilijk oxideerbare organische stof. Integendeel, ook hier blijkt dat de organische stof die het beste microbiologisch aantastbaar is (n.l. bij 126 en 127) het moeilijkst oxideerbaar (en hydrolyseerbaar) is.

Werd eerst hydrolyse toegepast, daarna een behandeling met H_2O_2 en tenslotte een extractie met loog (behandeling IIg, laatste kolom van tabel 10) dan werd merkwaardigerwijze veel minder organische stof verwijderd dan bij behandeling III. Dit resultaat is dus heel anders dan verwacht op grond van de resultaten bij de "modelstoffen". Een verklaring kunnen wij niet zonder meer geven. In elk geval is duidelijk dat ook deze behandeling geen "kool"-bepaling voorstelt.

Uit een en ander moet dus helaas worden geconcludeerd dat ook combinaties van oxidaties met hydrolyse en extractie niet hebben geleid tot een bepalingmethode voor inerte "verkoolde"-organische stof in de grond.

5. Samenvatting.

Bij de gebruikelijke bepalingmethoden voor organische stof in de grond wordt inert koolstofhoudend materiaal (o.a. kool-deeltjes) mede bepaald (?) en tot de organische stof gerekend. Voor een betere waardering van de organische stof zou het van belang zijn dit inerte materiaal niet mee te bepalen of hiervoor een correctie aan te brengen, temeer daar er aanwijzingen zijn dat het percentage inerte organische stof bij verschillende gronden en bodemtypen vrij sterk uiteen kan lopen.

Getracht werd een chemische bepalingmethode te vinden voor de organische stof exclusief inert materiaal of het laatste afzonderlijk te bepalen door de rest van de organische stof in oplossing te brengen of op andere wijze te verwijderen door oxidatie, hydrolyse, extractie of combinaties daarvan. Daartoe werd eerst het effect van verschillende behandelingen nagegaan op een reeks "modelstoffen", zoals cellulose, stromeel, houtskool, cokes, e.d. Werkwijzen die succes beloofden, werden daarna getoetst aan grondmonsters waarin een verschillend gehalte aan inerte, verkoolde organische stof mocht worden verwacht.

Speciale aandacht werd geschonken aan de oxidatie d.m.v. dichromaat/zwavelzuurmengsels, waarin de concentratie van zowel zwavelzuur als $K_2Cr_2O_7$ op verschillende manieren werd gewijzigd, terwijl ook de invloed van de reactietijd werd nagegaan. De meest geschikte modificatie leek een voorbehandeling met een 15% zwavelzuuroplossing gevolgd door een oxidatie met dichromaat gedurende $1\frac{1}{2}$ uur. Bij toetsing aan enige grondmonsters bleek deze methode echter geen bruikbare maatstaf voor de "inkolingsgraad" van de organische stof in de grond op te leveren. Ook de bepaling van organische stof volgens Walkley en Black bleek hiervoor ongeschikt. (Deze methode kan wel gebruikt worden voor de bepaling van organische stof exclusief huisbrandkool afkomstig van stadsvuilcompost.)

Verder werd aandacht geschonken aan de oxidatie met $KMnO_4$ volgens Istscherekow. Het bleek dat $KMnO_4$ als oxidatiemiddel te zwak is om "huisbrandkool" afkomstig van stadsvuilcompost te oxideren. "Humuskool" en houtskool bleken zich daarentegen, ook bij een beperkte inweeg aan organische stof

wat oxideerbaarheid met KMnO_4 betreft, niet duidelijk te onderscheiden van de rest van de organische stof in de grond.

Van de overige op "modelstoffen" toegepaste methoden leken de gebruikelijke "huisbrandkool"-bepaling bij stadsvuilcompost, verder een oxidatie met H_2O_2 gevolgd door hydrolyse met zwavelzuur en vooral een combinatie van hydrolyse, oxidatie met H_2O_2 en extractie met loog perspectieven te bieden. Bij toetsing aan grondmonsters bleken echter ook deze behandelingen geen adequate bepalingmethoden voor de inerte (verkoolde) organische stof in grond op te leveren.

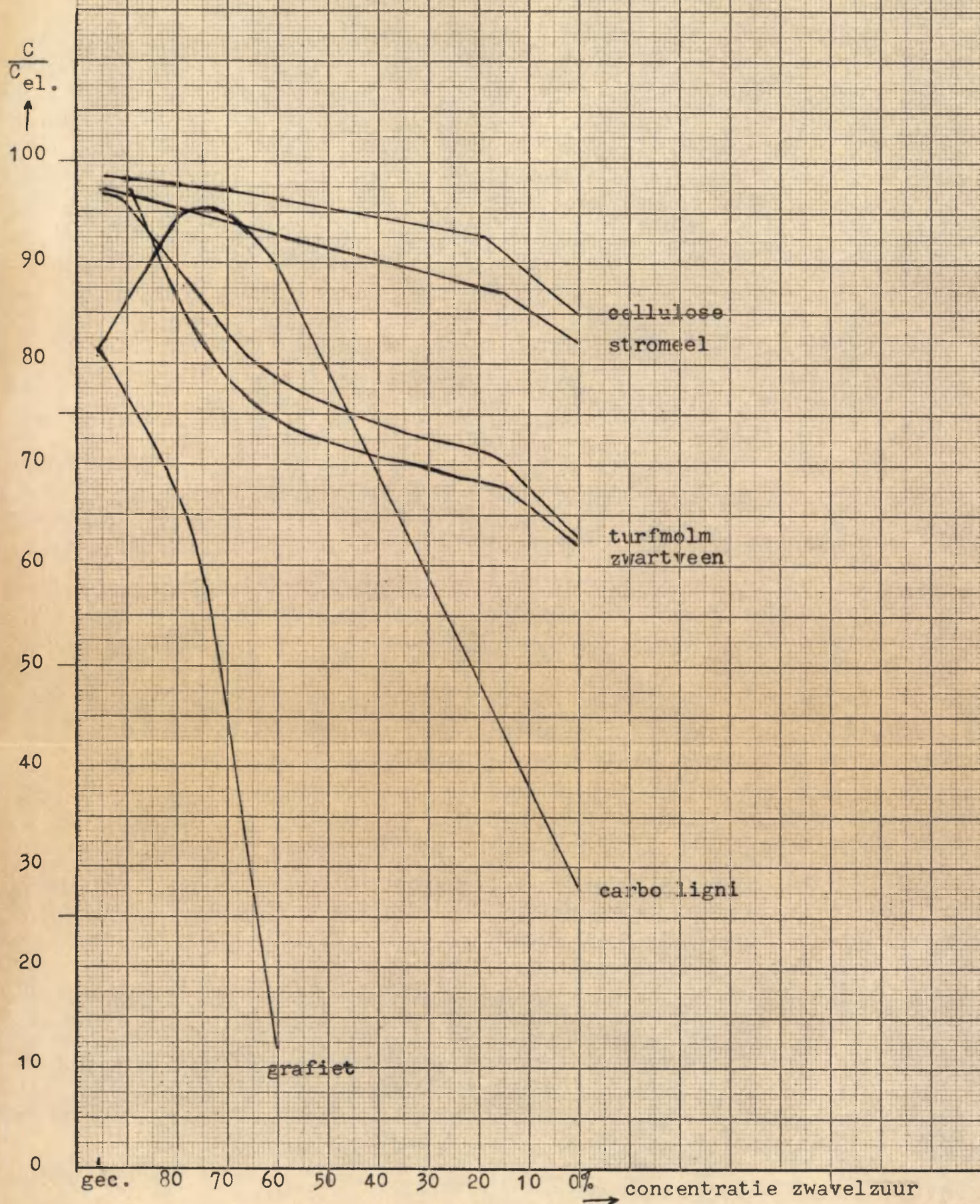
Het positieve resultaat van dit onderzoek is een belangrijke vermeerdering van de kennis van het chemisch gedrag van de organische stof in grond ten opzichte van verschillende reagentia. In het bijzonder kan worden vermeld dat sterke aanwijzingen werden verkregen dat de oxideerbaarheid van de organische stof in de grond toeneemt tijdens het primaire humificatieproces. Vermoedelijk maskeert dit een afnemende oxideerbaarheid bij het secundaire proces van inkoling.

Literatuur.

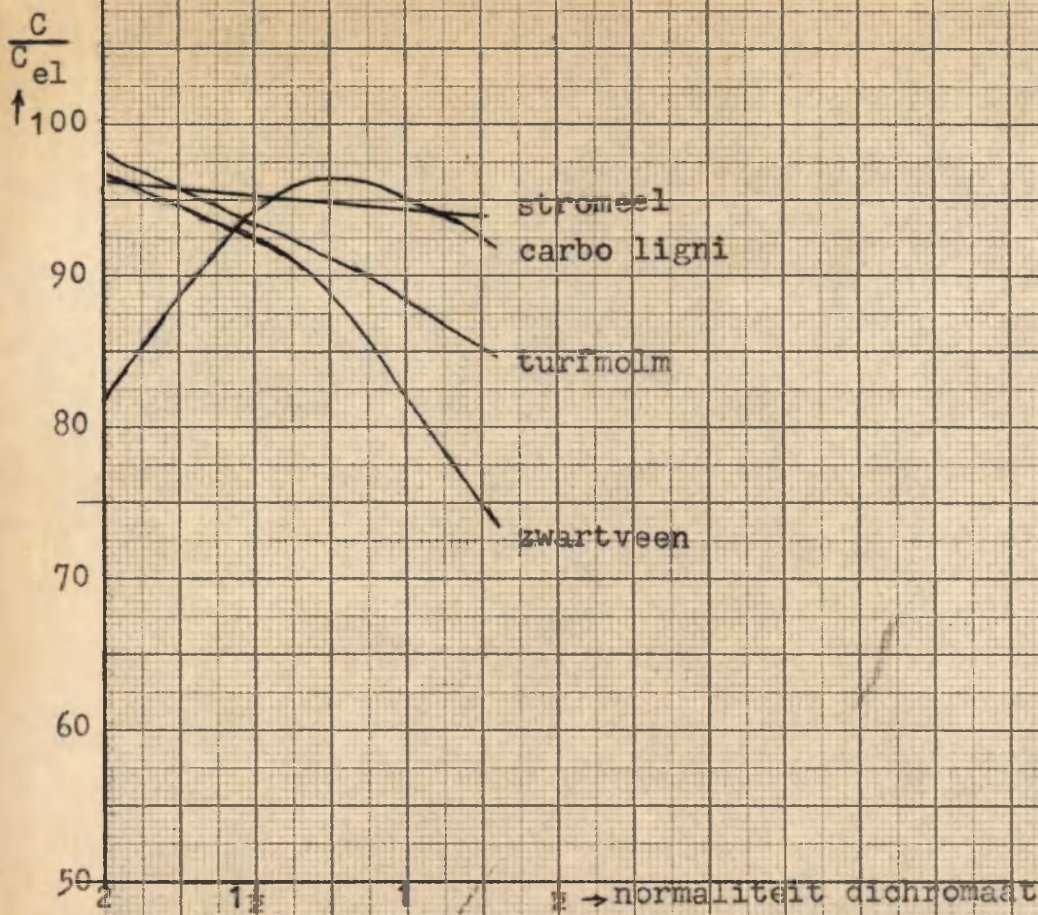
- Allison, L.E. Organic soil carbon by reduction of chromic acid. *Soil Sci.* 40 (1935) 311-320.
- Boratynski, K. en E. Roszyk. Vergleichende Untersuchungen über einige Bestimmungsmethoden des organischen Kohlenstoffgehalts im Boden. *Z.Pfl.ernähr.Düng.Bodenk.* 84 (1959) 133-137.
- Bremner, J.M. en D.S. Jenkinson. Determination of organic carbon in soil, I and II. *J. Soil Sci.* 11 (1960) 394-402 and 403-408, resp.
- Dijk, H. van. Samenstelling en eigenschappen van organische stof in de grond. *Bodemkunde* (1961) 59-66.
- Dijk, H. van en H.F. de Roos. Zur Bestimmung der "wirksamen organischen Substanz" und des Rottegrades bei Müllkomposten (in voorbereiding).
- Gerretsen, F.C. en W.A.C. Campen. De bepaling van huisbrandkool in stadsvuilcompost. *Chem. Weekbl.* 54 (1958) 155-156.
- Istscherekow, W. Die Bestimmung des Humusgehalts des Bodens auf mass-analytischem Wege mittels Chamäleon. *Russ.J.f. exp. Landw.* 5 (1904) 67.
- Kortleven, J. Kwantitatieve aspecten van humusopbouw en humusafbraak. *Diss. Wageningen* (1963).
- Maton, A., A.H. Cottenie en A. v.d. Hende. Critische studie van de voornaamste methodes ter bepaling van het koolstofgehalte in gronden. *Meded.Landbouwh. en Opz.stat.Gent* 21(1956) 175-193.

- idem. Critische studie van enkele methodes ter bepaling van het humusgehalte in gronden. *Ibid.* 19 (1954) 256-270.
- Mebius, L.J. The estimation of cellulose and household coal in town-refuse compost. *The Analyst* 86 (1961) 821-825.
- Piper, C.S. Soil and Plant analysis. Univ. of Adelaide (1944) 223-227.
- Riley, H.L. Carbonizing conditions and carbon reactivity. *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 1011-1016.
- Shaw, K. Determination of organic carbon in soil and plant material. *J. Soil Sci.* 10 (1959) 316-326.
- Smith, J.W. en G.E. Mapstone. The alkaline permanganate oxidation of coal. *Fuel* 36 (1957) 191-204.
- Springer, U. en A. Wagner. Zur Beurteilung der organischen Substanz in Humusdüngemitteln. *Landw. Forsch.* 7 (1955) 193-199. Zie ook: *Handbuch der landw. Versuchs- und Untersuchungsmethodik ("Methoden-buch")* deel II: Die Untersuchung von Düngemitteln. Neumann-Verlag, Berlin, 2e druk.
- Springer, U. en J. Klee. Die Charakterisierung und Unterscheidung von Waldhumusformen mittels der Natronlauge- und Natriumpyrophosphat-Extraktion und der Stickstoff-Fraktionierung. *Z. Pfl. ernähr. Düng. Bodenk.* 20 (1958) 109-126.
- Walkley, A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils. Effect of variations in digestion conditions and of organic soil constituents. *Soil Sci.* 63 (1947), 251-264.

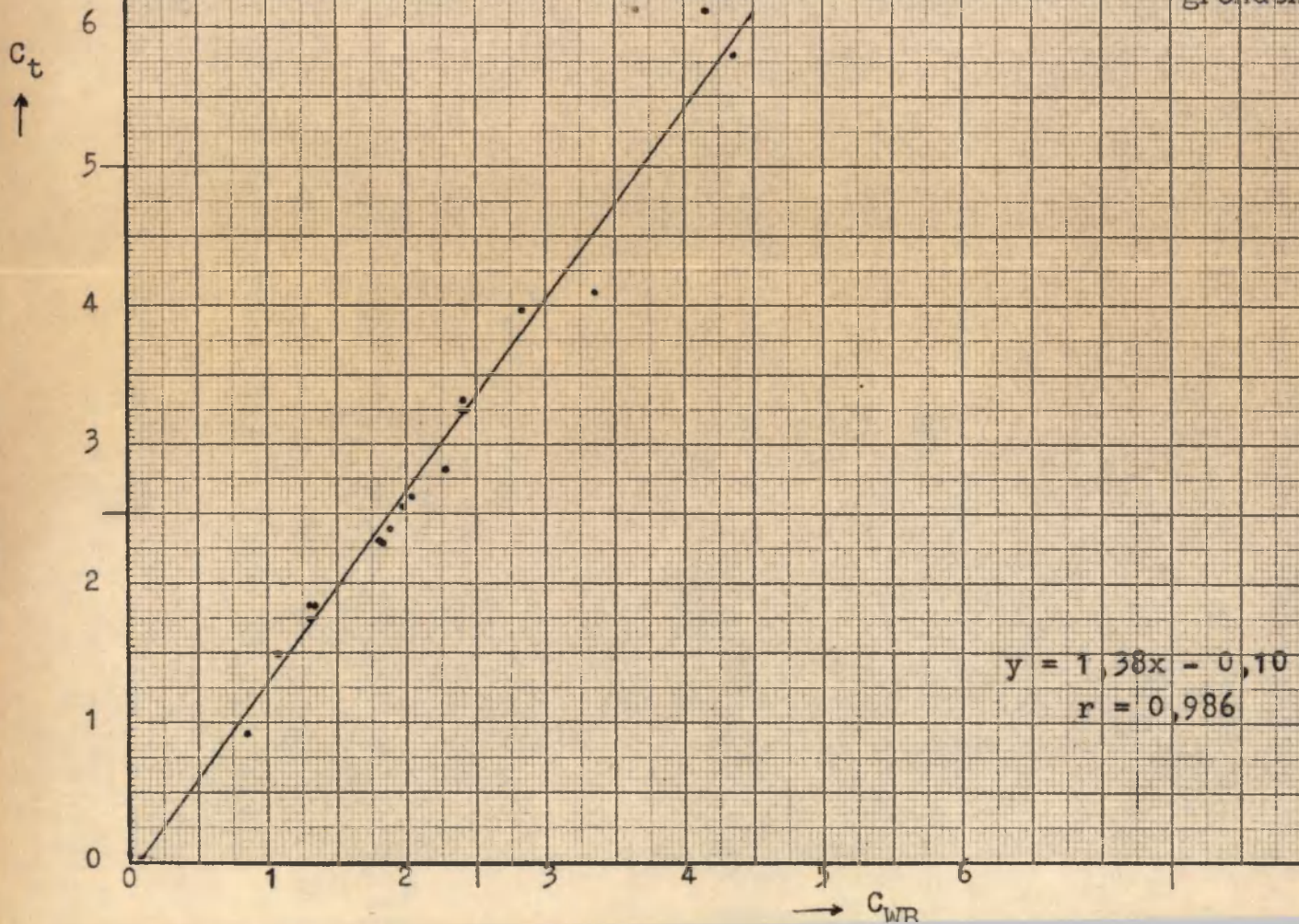
FIGUUR 1. Invloed van de concentratie van bij de voorbehandeling van de C-bepaling volgens Karmies gebruikte zwavelzuur



FIGUUR 2. Invloed van de concentratie van de bij de bepaling van C volgens Kurmies gebruikte kaliumdichromaat.



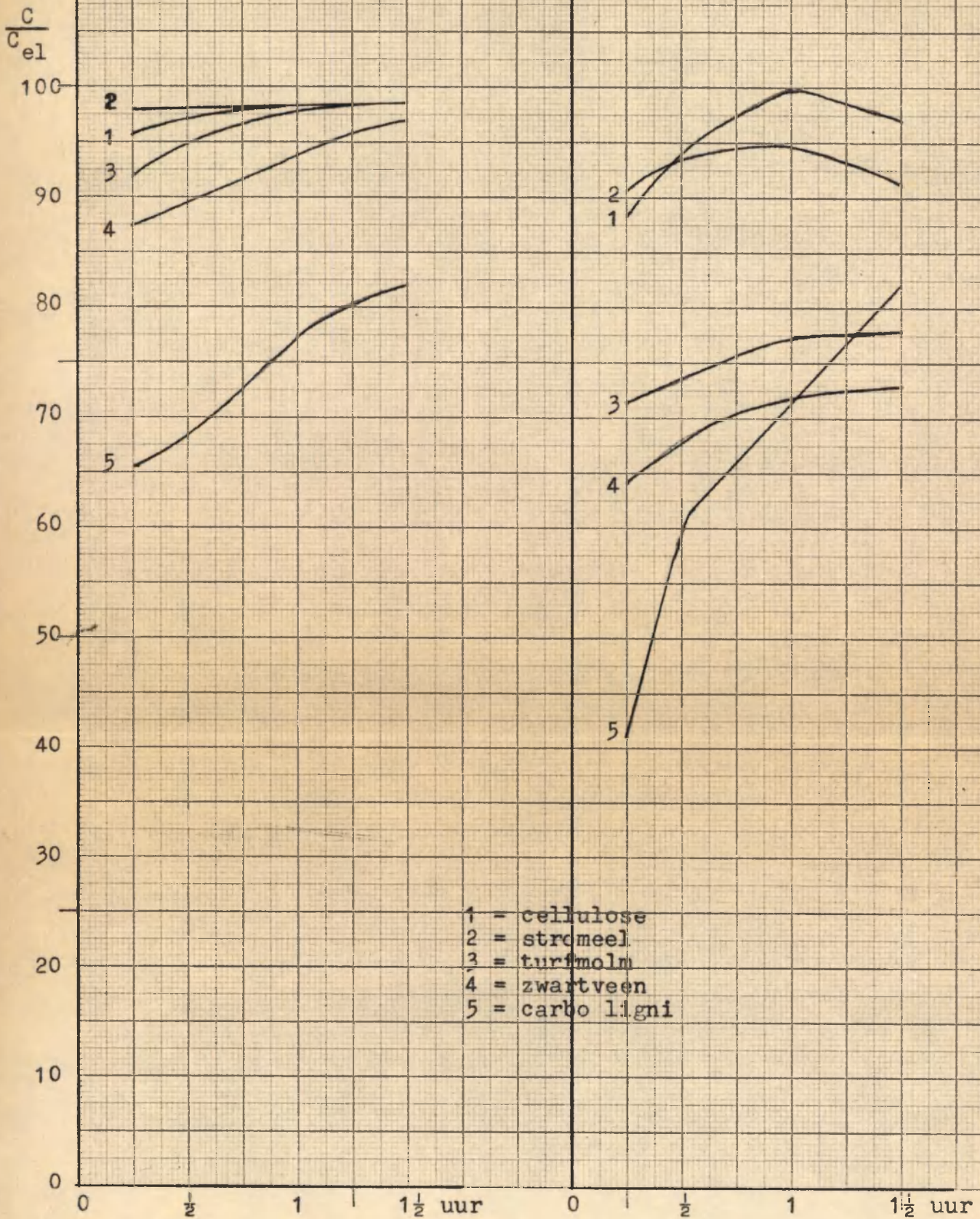
FIGUUR 4. Het verband tussen C_{totaal} en $C_{Walkley-Black}$ (bij zandgronden)



FIGUUR 3. Invloed van verhittingstijd bij de C-bepaling volgens Kurnies.

a. Voorbehandeling: gec. H_2SO_4

b. Voorbehandeling: 50% H_2SO_4



FIGUUR 3. Invloed van verhittingstijd op de C-bepaling volgens Kurnies.

c. Voorbehandeling: 1% H₂SO₄

d. Voorbehandeling: water

- 1 = cellulose
- 2 = stromeel
- 3 = turfmoel
- 4 = zwartveen
- 5 = carbo ligni

