

INSTITUT FÜR BODENFRUCHTBARKEIT  
HAREN(Gr.), NIEDERLANDE

Zur Bestimmung der "Abbaubaren Organischen Sub-  
stanz" \* und des Rottegrades bei Müllkomposten  
(Ein Diskussionsbeitrag)

H. van Dijk und H. P. de Roos

Einleitung

In der Sammlung "Methoden zur Untersuchung von Abfallstoffen" (EAWAG-1970) wird unter 141.3 eine Methode beschrieben zur Bestimmung der "abbaubaren organischen Substanz" (AOS) wobei unter AOS der Anteil der Trockensubstanz verstanden wird die bei Einhaltung der gegebenen Vorschrift mit einem Dichromat-Schwefelsäure-Gemisch oxidiert wird. Referiert wird an eine Veröffentlichung von Rollé und Orsanic (1).

Diese Veröffentlichung hat uns in den Jahren 1966-1967 Anlass gegeben zu einigen ergänzenden Untersuchungen worüber nur intern (im Holländischen) berichtet wurde. Mit Rücksicht auf die angestrebte internationale Vereinheitlichung dieser Methoden haben wir nachstehend die Hauptsachen ins Deutsche übersetzt.

Es handelt sich erst um die Walkley und Black Methode für die Bestimmung von organischer Substanz und die von Rollé und Orsanic empfohlene Modifikation dieses Verfahrens. Wir haben aber diese Methode weiter noch ergänzt mit einer Stickstoffbestimmung und glauben in dem errechneten C/N-Verhältnis einen Maßstab erhalten zu haben für den Rottegrad bei Stadtmüllkomposten.

Das Walkley-Black (WB) Verfahren

Beim WB-Verfahren wird an die Probe nacheinander 10 ml 1 n  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung (in Wasser) und 20 ml konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Durch die erzeugte Mischungswärme läuft die Temperatur sehr schnell auf und sinkt dann langsam wieder ab. Die nicht verbrauchte Chromsäure wird nach einer halber Stunde titriert.

---

\* Wir halten es für richtiger zu sprechen von "Dichromat oxidierte Substanz" (DOS), was auch den Vorteil hat dass in englischer Sprache dieselbe Abkürzung zutrifft ("dichromate oxidized substance" oder, wenn man unbedingt will: "degradable organic substance").

Rollé und Orsanic zeigten (ihre Tabelle 1) dass weniger Chromsaure verbraucht wird je nachdem die angewandte Schwefelsaurekonzentration niedriger war (bis 70%) und dass sogar mit 97%-iger Schwefelsaure den Sollwert nicht erreicht wurde. Es wird daraus geschlossen dass die Abbaubedingungen noch verschärft werden müssen und das versucht man zu erreichen dadurch dass das  $K_2Cr_2O_7$  nicht in Wasser sondern in 25%-iger Schwefelsaure gelöst zugefügt wird. Hierzu möchten wir folgende Bemerkungen machen:

Erstens stand der Sollwert nicht mit absoluter Sicherheit fest.

Zweitens wird wohl angenommen dass es sich hier um einen Einfluss der  $H_2SO_4$ -Konzentration handelt, aber es lässt sich auch sehr gut denken dass es einfach ein Temperatur-Effekt ist. Die Mischungswärme ist nämlich kleiner um so niedriger die  $H_2SO_4$ -Konzentrationen ist. Beim Mischen von 20 ml 65%-iger  $H_2SO_4$ -Lösung mit 15 ml 2 n  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung in Wasser, wo Rollé und Orsanic nur etwa ein Drittel des Sollwertes erhielten, erreicht man eine Temperatur von nur etwa  $40^{\circ}C$ ! Die Mischungswärme wird aber auch kleiner wenn man konzentrierte Schwefelsaure nicht mit einer Lösung von  $K_2Cr_2O_7$  in Wasser sondern in 25%-iger Schwefelsaure mischt!

Wir haben den Temperaturverlauf verglichen beim WB-Verfahren (10 ml 1 n  $K_2Cr_2O_7$  in Wasser + 20 ml konz.  $H_2SO_4$ ) und beim Verfahren, vorgeschlagen von Rollé und Orsanic (und übernommen in 141.3), nämlich 20 ml 2 n  $K_2Cr_2O_7$  in 25%-iger  $H_2SO_4$  + 20 ml konz.  $H_2SO_4$ . Das Resultat als Mittelwert von drei Parallelen gibt Abb. 1.

Die Höchsttemperatur liegt bei WB ungefähr  $25^{\circ}C$  höher und es dauert zumindest 15 Minuten bevor die Temperatur etwa gleich ist. Auch Bremner und Jenkinson (2) fanden einen Einfluss der Temperatur bei der Vergleichung einiger Verfahren.

Dass man beim Verfahren nach 141.3 nicht von einer Verschärfung der Oxidationsbedingungen sprechen kann zeigten uns die Ergebnisse mit 4 Kompostproben, unten erwähnt in Tabelle 1.

Tabelle 1. Kohlenstoff-Gehalt in einigen Stadtmüllkomposten gefunden beim Verfahren nach Walkley und Black und nach Rollé und Orsanic

<u>Kompost nr.</u>	<u>% C (W&amp;B)</u>	<u>% C (R&amp;O)</u>
652	15, 1	13, 5
807	9, 8	9, 3
836	7, 0	5, 8
864	21, 4	20, 3

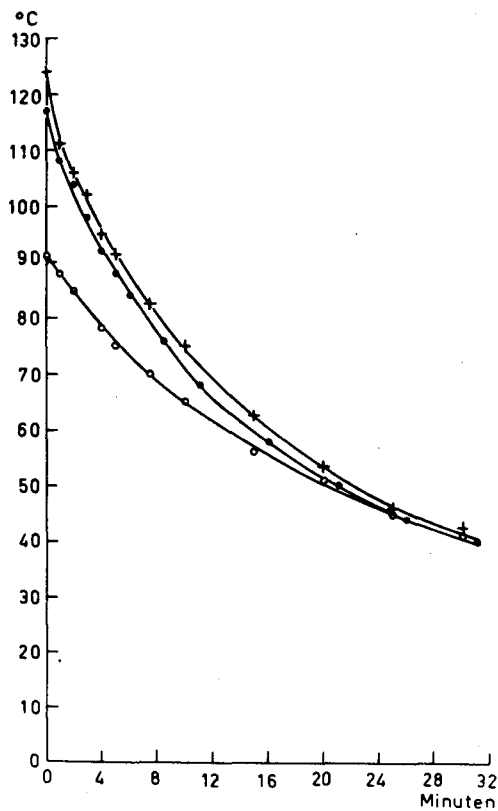


Abb. 1. Temperaturverlauf bei  $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ -Mischungen

- nach Wolkley und Black
- nach Rollé und Orsanic
- +—+ nach unserer Modifikation

Wir haben in diesen Ergebnissen keinen Grund gefunden die  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung statt in Wasser, in 25%-iger Schwefelsäure herzustellen.

Im Abschnitt "Einwirkungszeit" schliessen Rollé und Orsanic aus ihrer Tabelle 3 dass eine Reaktionszeit von 60 Minuten zu wählen ist. Aus unserer Abb. 1 erfolgt jedoch dass schon nach 15 Minuten die Temperatur bis unter  $60^{\circ}C$  herabgesunken ist und dass nach einer halben Stunde eine Temperatur von  $40^{\circ}C$  erreicht ist. Die Reaktionszeit darf deshalb u. E. abgekürzt werden auf eine halbe Stunde, wie auch in WB-Verfahren vorgeschrieben ist. In der Tabelle 3 von Rollé und Orsanic haben wir dagegen kein Bedenken gefunden.

### Unsere Modifikation des WB-Verfahrens

In der Methode Walkley und Black wird eine Einwage vorgeschrieben die höchstens 25 mg organische Substanz enthält. Bei Kompost wurde das bedeuten dass oft noch nicht einmal 100 mg eingewogen werden durfte, was bei diesem heterogenen Material leicht zu einem grösseren Fehler führen würde. Deswegen fügen wir bei einer Einwage von 500 mg 20 ml von einer 2 n  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung in Wasser zu und darauffolgend 20 ml konzentrierte Schwefelsäure (siehe die Vorschrift in der Anlage). Der Temperaturverlauf kommt dabei demjenigen des WB-Verfahrens sehr nahe, wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist. Diese Vorschrift haben wir geprüft an etwa 60 Proben Stadtmüllkompost von 7 Herkunfte, von verschiedenen Rottegrad und teilweise gemischt mit Schwarztorf. In diesen Proben war der Gehalt an "organischer Substanz" bestimmt nach Mebius (3), d. h. errechnet aus Gluhverlust bei  $900^{\circ}C$  minus  $CO_2$  aus Karbonaten und minus "unzersetzliches" Material wie Kohle. Der Zusammenhang zwischen beiden Grössen zeigt Abbildung 2.

Die beste Beschreibung gibt die Gleichung:  $\log y = 1,258 \log x + 0,031$ . Der Korrelationskoeffizient ist dann 0,958. Die beste Gerade ist  $y = 2,53 x - 4,9$  wobei  $r = 0,944$ , also etwas abweichend von dem von Rollé und Orsanic angenommenen Zusammenhang zwischen % "AOS" und % C (nach R und O) von  $y = \frac{1,724}{0,77} x = 2,24 x$ .

Die immerhin noch erhebliche Streuung um die logarithmische Kurve muss grösstenteils Analysefehlern zugeschrieben werden. Aus dieser Streuung darf sicher nicht geschlossen werden dass die WB-Methode eine schlechtere Annäherung gibt an den wirklichen Gehalt an "organischer Substanz". Das Gegenteil kommt uns wahrscheinlicher vor. Der Standardfehler der einzelnen Bestimmung ergab sich bei % C (WB) als 0,48 absolut (also 5% vom Durchschnittswert). Das heisst dass abrunden auf 0,1% gestattet ist. Die andere Bestimmung ist nach unserer Erfahrung schlechter reproduzierbar und fordert zudem viel mehr Zeit und Aufwand. Die Einfachheit der WB-Methode macht es praktisch durchführbar um von einer Partie Kompost mehr als eine Probe zu analysieren, was in vielen Fällen, in Anbetracht der grossen Heterogenität des Materials, notwendig ist für eine zuverlässige Feststellung des Durchschnittswertes.

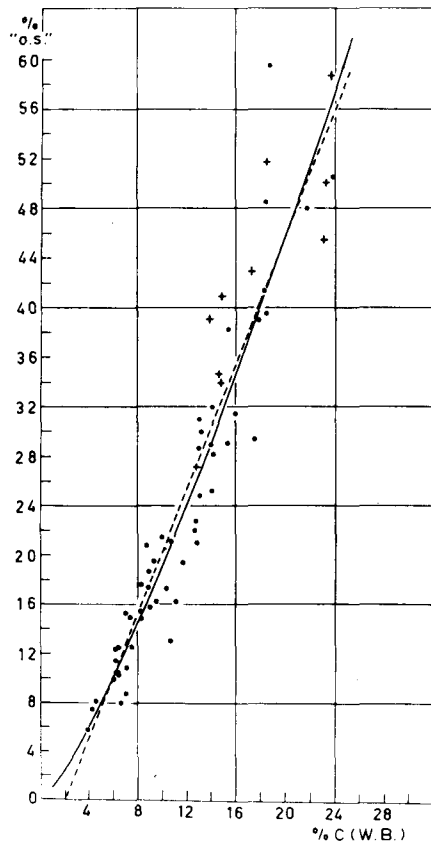


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Gehalt an "organischer Substanz" (= Gluhverlust 900°C - CO<sub>2</sub> aus Karbonaten - "Kohle") und Gehalt an C nach Walkley und Black (unsere Modifikation)

- — ● Stadtmüllkompost
- + — + idem gemischt mit Schwarztorf
- log y = 1,258 log x + 0,036 (r = 0,958)
- y = 2,53 x - 4,9 (r = 0,944)

Abbildung 3 zeigt den Zusammenhang zwischen Gehalt an C nach Walkley-Black und % Gesamt-C minus % C in "Kohle", beide letztere bestimmt durch "Elementaranalyse" (CO<sub>2</sub> bei trockner Verbrennung im Luftstrom). Die C-Bestimmung nach WB gibt etwas niedrigere Werte als die Elementaranalyse. Letztere braucht aber wegen der Unsicherheit der "Kohle"-Isolierung nicht besser zu sein. Die Streuung in Abb. 3 muss demnach sicher nicht vorwiegend der weniger guten Reproduzierbarkeit der C<sub>WB</sub>-Bestimmung zugeschrieben werden.

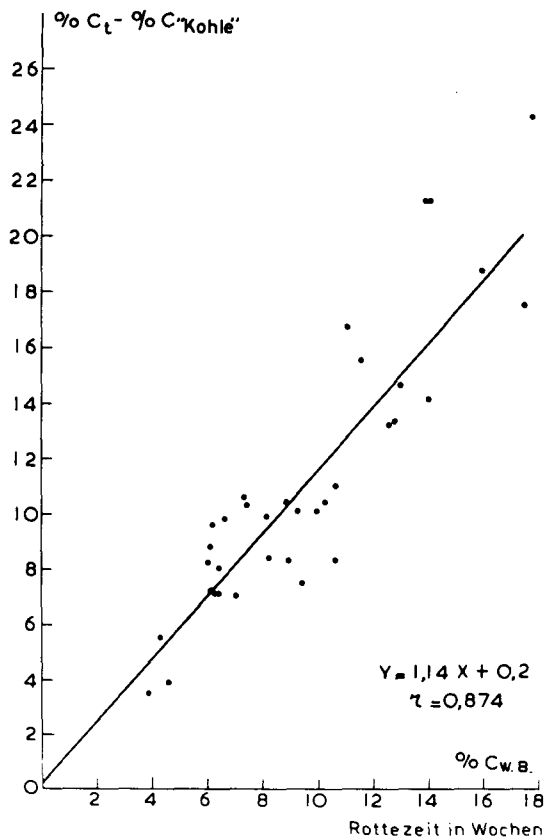


Abb. 3. Zusammenhang zwischen % C<sub>t</sub> - % C<sub>"Kohle"</sub> (Elementaranalyse) und % C (Walkley und Black) bei Stadtmüllkompost

Weil die Prüfung der Methode an Kompost von nur 7 Herkünften, obwohl jeweils von verschiedenem Rottegrade, stattgefunden hatte, haben wir die Methode noch an weiteren Kompostproben (etwa 30), von verschiedenen Parteien und Herkünften überprüft. Das Endergebnis ergab für den besten Zusammenhang die Gleichung:

$$\log \text{"org. Substanz"} (\equiv \log \text{DOS}) = 1,190 \log C_{WB} + 0,078$$

(r war 0.949). Der Standardfehler der einzelnen Bestimmung von C<sub>WB</sub> ergab sich jetzt als 0,78%.

#### Der Rottegrad

Zu den vielen zum Teil ziemlich arbeitsintensiven oder auch Zeitraubenden Methoden die bis jetzt empfohlen wurden zur Feststellung des

Rotte- oder Reifegrades von Komposten, gehört auch die Bestimmung des C/N-Verhältnisses (Sehe die EAWAG-Methodensammlung unter 141.5 und 141.6). Wie unter 141.6 bemerkt wird "ist zu beachten, dass (dort) mit dem Gesamtstickstoff gerechnet wird und damit auch mikrobiell nicht verwertbare Stickstoffverbindungen miteinbezogen werden". Aber auch wenn man sowohl Gesamtkohlenstoff wie Gesamtstickstoff korrigiert für C und N enthalten in Schlacken von Hausbrennkohle (heute kaum noch anwesend in Stadtmüll) und in sonstigen inerten Materialien im Kompost (hier zusammen angedeutet als "Kohle") so bekommt man dennoch keine plausible Abnahme von C/N während der Rottezeit, wie Abbildung 4 deutlich zeigt. Ausser durch die Schwierigkeit der Entnahme repräsentativer Proben, wird die Unregelmässigkeit der Kurven bei den 5 Kompostierungsversuchen zweifellos mit verursacht durch die Anhäufung der Analysenfehler im korrigierten C/N-Verhältnis.

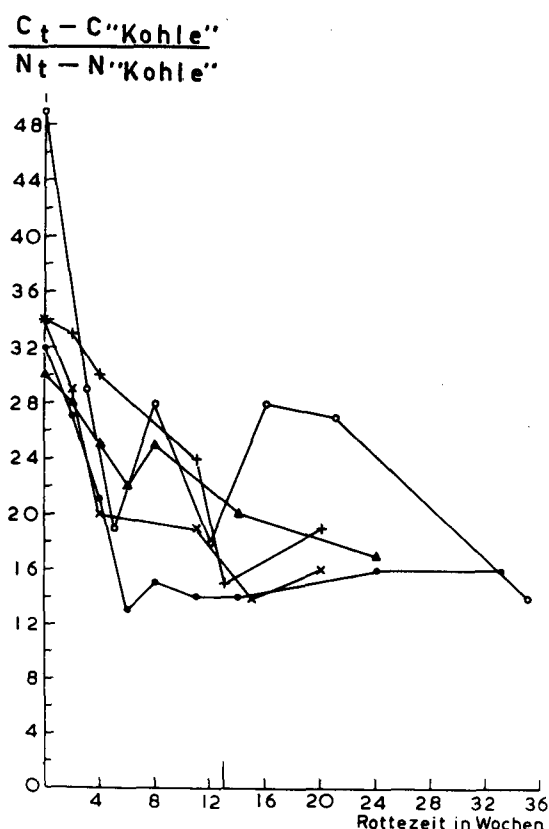


Abb. 4. Der Verlauf des C/N-Verhältnisses der "organischen Substanz" (exklusiv "Kohle") während der Kompostierung

Wir haben nun eine Ammoniumstickstoff-Bestimmung durchgeführt im "Destruat" erhalten mit der  $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$  Mischung (Sehe Vorschrift in der Anlage). Die erhaltenen Werte sind, wie zu erwarten, erheblich niedriger als die Gesamtstickstoffwerte nach Kjeldahl und im Durchschnitt auch etwas niedriger als Gesamt-N minus "Kohle"-N. Interessant ist aber dass das Verhältnis C (WB) zu den so erhaltenen N-Werten (angedeutet als C/N (WB)), bei den verschiedenen Brutversuchen einen viel weniger unregelmässigen Zusammenhang zeigte mit der Kompostierungszeit (Abb. 5) als in Abbildung 4 gefunden wurde. Die restliche Unregelmässigkeit kann zwangslos auf Fehler bei der Probenahme zurückgeführt werden.

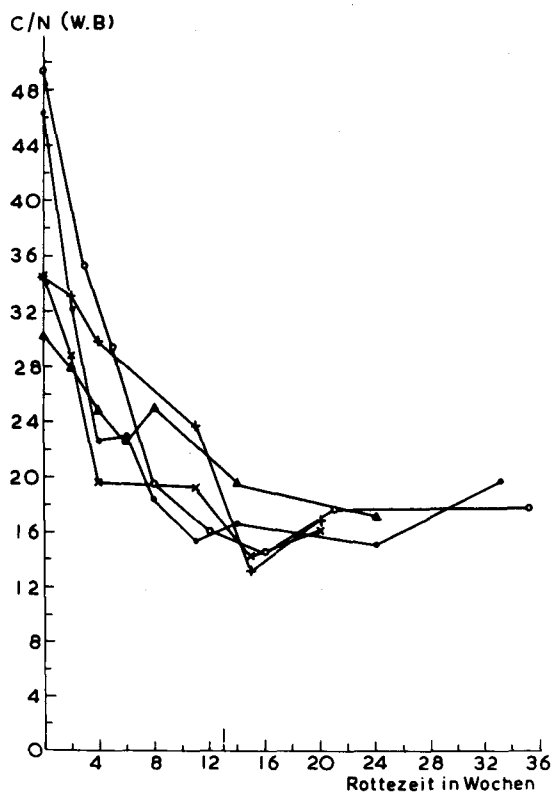


Abb. 5. Die Abnahme des C/N-Verhältnisses "nach Walkley und Black" während der Kompostierung



Es wäre zu überprüfen ob man als akzeptables Reifekriterium für Stadtmüllkomposte eine obere Grenze für C/N (WB) von etwa 20 vereinbaren könnte. Damit hätte man ein analytisch sehr einfaches und schnell zu bestimmendes Qualitätsmerkmal erhalten.

#### Schlussbemerkungen

Samtliche Kompostproben wurden nach Trocknung in einer Mikro-Culatti Mühle mit einem 0,5 mm Sieb vermahlen. Es hat sich nachher gezeigt dass die Mahlfeinheit oft das Ergebnis deutlich beeinflusst. Es wäre daher zu empfehlen die Ausführung der Mahlung genauer als in der EAWAG-Sammlung in 122 beschrieben, fest zu legen.

#### Literatur

1. G. Rollé und B. Orsanic. Eine neue Methode zur Bestimmung der abbaubaren und der resistenten organischen Substanz in Müll und Müllkomposten. Informationsblatt der I.A.M. Nr. 21 (1964) 3-13.
2. J.M. Bremner und D.S. Jenkinson. Determination of organic carbon in soil. II. Effect of carbonized materials. J. Soil Sci. 11 (1960) 403-408.
3. L.J. Mebius. The estimation of cellulose and household coal in town-refuse compost. The Analyst 86 (1961) 821-825.

Haren (Groningen), Juni 1973

## ANLAGE

### Bestimmung der DOS (Dichromat oxidierte Substanz) und C/N (WB) in Müllkompost

#### Reagenzien

1. Konzentrierte Schwefelsäure (D 1, 84).
2. Kaliumdichromat-Lösung 2 n: 98,14 g  $K_2Cr_2O_7$  lösen in 1 Liter Wasser.
3. Mohr's Salz-Lösung 0,25 n: 98 g  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6 H_2O$  lösen in 1 Liter Wasser, welchem 120 ml konz.  $H_2SO_4$  zugefügt worden ist. Der effektive Titer dieser Lösung soll regelmässig (zumindestens 2 x pro Woche) mit 0,1 n  $KMnO_4$ -Lösung bestimmt werden.
4. Indikator-Lösung: 200 mg Phenylanthranilsäure lösen in 100 ml 0,2% Lösung von  $Na_2CO_3$  in Wasser (zuerst mit einigen Tropfen der  $Na_2CO_3$ -Lösung zu einen Brei reiben und dann den Rest der 100 ml zufügen).
5. Borsäure-Lösung mit Indikator: 20 g  $H_3BO_3$  lösen in 1 Liter kochendes Wasser; dann 7,5 mg Bromkresolgrün und 5 mg Methylrot zufügen.
6. NaOH-Lösung: 33%ig in Wasser.
7. Salzsäure 0,01 n.

#### Ausführung

##### I. DOS:

Von der bei  $105^{\circ}C$  getrockneten, feingemahlten Probe wird etwa 500 mg genau abgewogen und in einen Messkolben von 250 ml gebracht. Dann wird nacheinander zugefügt: 20 ml der  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung und 20 ml konz.  $H_2SO_4$ . Durch die hierbei auftretende Wärmeentwicklung setzt die Reaktion sofort ein was mit einigem Schäumen einher geht. Die Kolbe während einer halben Minute umschwenken und dann 30 Minuten stehen lassen.

Nach weiterem Abkühlen (Leitungswasser) wird aufgefüllt bis 250 ml mit demineralisiertem Wasser. Nachdem die Lösung sich gesetzt hat wird 10 ml der obenstehende Lösung (L) abpipettiert, 2 Tropfen der Phenylanthranilsäure-Lösung zugefügt und das nicht-verbrauchte Dichromat zurücktitriert mit der Mohr's Salz-Lösung (Verbrauch a ml). Der Farbumschlag ist sehr scharf von tief violett nach hellgrün.

Die Bestimmung wird doppelt ausgeführt.

In gleicher Weise wird eine Blindwertbestimmung (ohne Probeinwage) ausgeführt.

Berechnung

$$C_{WB} = \frac{(\text{Blindwert} - a) \times \text{Normalität Mohr's Salz-Lösung} \times 25 \times 3 \times 100}{\text{Einwage in mg}}$$

% DOS wird errechnet aus:  $\log \% \text{ DOS} = 1,190 \log C_{WB} + 0,078$

- N. B. 1. Wenn für  $C_{WB}$  ein Wert über 17,5% (mehr als 36% DOS) gefunden wird, dann soll die Bestimmung zweifach wiederholt werden mit einer Einwage die maximal 200 mg DOS enthält.
2. Wenn der Unterschied zwischen beiden Werten mehr als 1,0 ist, ist die Bestimmung in duplo zu wiederholen.
3. Der Mittelwert ist auf 0,1% abzurunden.

II.C/N (WB):

50 ml der supernatanten Lösung L wird in einen Kjeldahl-Destillationskolben pipettiert. Nach Hinzufügung einiger Siedesteinchen und 50 ml der 33%-igen NaOH-Lösung wird die freigesetzte  $\text{NH}_3$  übergetrieben in 10 ml der Borsäure-Lösung (mit Indikator). Diese wird titriert mit 0,01 n Salzsäure.

Berechnung:

$$N_{WB} = \frac{\text{ml Salzsäure} \times \text{Normalität} \times 14 \times 5 \times 100}{\text{Einwage in mg}}$$

Aus  $C_{WB}$  und  $N_{WB}$  das Verhältnis C/N (WB) berechnen und abrunden auf Einheiten.