

HUMUS als QUALITÄTSKRITERIUM für KOMPOST

Infrarotspektroskopie (FTIR)

Eine neue Bewertungsmethode und ihre
praktische Anwendung



INHALTSVERZEICHNIS

A. In Kürze...

B. Detaillierte Erklärungen und Beispiele aus der Praxis

Das Produkt Kompost

Rechtlicher Rahmen

Die Definition von Kompostqualität

Huminstoffe

Rottebedingungen

Klärschlammkompost

Methoden der Qualitätsbestimmung

Die Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die „Auswertetools“ für Anwender

C. Glossar

VORWORT

Der **Humusgehalt von Komposten** ist in einigen europäischen Ländern, z. B. in Italien, bereits ein Kriterium für die Qualität von Komposten. Auch auf gesamteuropäischer Ebene wird über die Einführung eines derartigen Qualitätskriteriums diskutiert.

Die Untersuchung von 130 europäischen Komposten auf Huminsäuren erbrachte ein für uns erfreuliches Ergebnis - nahezu alle österreichischen Komposte liegen im Spitzenfeld.

Bisher war die zeit- und kostenaufwendige Untersuchung auf Huminsäuren ein Hindernis für eine breite Anerkennung von Humus als Qualitätskriterium. Am Institut für Abfallwirtschaft an der Universität für Bodenkultur Wien (ABF-BOKU) ist es nun nach mehrjähriger Forschungsarbeit gelungen, **Huminsäuren mittels der FTIR-Methode einfach, rasch und kostengünstig zu bestimmen.**

Nun ist es nicht nur möglich Qualitätskomposte über ihren Gehalt an Huminsäuren sehr rasch zu definieren, es kann ein solcher **Qualitätskompost** auch klar von Substratmischungen oder unzureichend ausgereiften Komposten unterschieden werden. Ebenso sind nicht zulässige Zumischungen mit dieser Methode erkennbar.

Weiters ermöglicht die rasche Bestimmung des Huminsäurestatus im Zuge eines Kompostierprozesses eine Optimierung dieses Prozesses, was sowohl **Kostensparnis** wie auch **Qualitätssicherung** bedeutet. Im Rahmen der Forschungsarbeiten hat sich weiters gezeigt, welche

Ausgangsmaterialien und welche **Prozessbedingungen** den **Aufbau von Huminsäuren** besonders fördern.

Finanziert und gefördert wurde das Forschungsprojekt von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG), dem österreichischen Kompostgüteverband (KGVÖ), der Stadt Wien (MA 48) und einer Reihe von Kompostieranlagen. Ihnen allen will ich an dieser Stelle herzlich danken.

Wichtig erscheint mir auch der Hinweis auf die derzeit laufende **Vornorm** (ÖNORM S 2125 - *Anleitung zur FTIR-Messung von Abfällen*) beim **österreichischen Normungsinstitut**.

Peter Lechner, März 2007

A. In Kürze...

EIGENSCHAFTEN VON QUALITÄTSKOMPOST

Die wichtigsten Eigenschaften eines Qualitätskompostes sind

- ein hoher Anteil an stabiler, huminstoffreicher Organik
- ein langsames Freisetzen von Pflanzennährstoffen
- das Unterdrücken von Pflanzenkrankheiten und damit eine Förderung der Pflanzengesundheit
- ein Unterschreiten der in den Regelungen genannten Schadstoffgrenzwerte, das bedeutet „Standard=qualität“

Diese Qualitätsmerkmale sind die Visitenkarte eines qualitativ hochwertigen Komposts und eröffnen vielfältige Marktchancen.

Der Anteil an stabiler, huminstoffreicher Organik steht mit den anderen oben genannten positiven Eigenschaften in engem Zusammenhang. Die bisher in den Normen und gesetzlichen Regelungen für die organische Substanz genannten Summenparameter, wie TOC (gesamter organischer Kohlenstoff) oder GV (Glühverlust = gesamte organische Substanz) reichen allerdings nicht aus, um diese positiven Eigenschaften zu bewerten.

Diese Möglichkeit bietet nun die FTIR-Methode.

HUMINSÄUREN ALS QUALITÄTSKRITERIUM

Um einfach, rasch und zuverlässig den **Huminsäureanteil** eines Kompostes bestimmen zu können, wird am ABF-BOKU dafür die Methode der **Infrarotspektroskopie (FTIR)** angewendet. Die standardmäßige, nasschemische Bestimmung des Gehalts an extrahierbaren Huminsäuren hat sich als viel zu zeit- und kostenaufwendig erwiesen.

Bei der Infrarotspektroskopie wird die Absorption von Infrarotstrahlung durch die aufbereitete Probe gemessen. Da die meisten natürlichen Substanzen und Verbindungen infrarotaktiv sind, bekommt man einen „**chemischen Fingerabdruck**“ der Probe in Form eines Spektrums. Dieses Spektrum ermöglicht Aussagen über die Zusammensetzung und Reife des Komposts.

Die Veränderung des Spektrums während des Rotteprozesses ist auch ein Maß für die Veränderung der organischen Substanz über diesen Prozess. Weiters kann eine Zumischung von mineralischen oder für die Kompostierung unerwünschten Bestandteilen über das Spektrum festgestellt werden. Auch lassen sich Bioabfallkomposte von Komposten aus anderen Ausgangsmaterialien gut abgrenzen.

Für die **Auswertung und Interpretation** eines Spektrums ist neben der entsprechenden Erfahrung vor allem die Kenntnis der für die **Humifizierung** entscheidenden Bandenbereiche, von so genannten „Indikatorbanden“, notwendig. Da über dieses Wissen nur jene verfügen, die sich mit dieser Methode intensiv beschäftigen, war es notwendig, Instrumente zu finden, welche auch dem Nichtspezialisten eine Bewertung ermöglichen.

Diese **Auswertetools** wurden am Institut für Abfallwirtschaft (ABF-BOKU) im Rahmen des eingangs genannten Forschungsprojektes entwickelt und stehen nun den Anwendern dieser Methode, d. s. sowohl Betriebslabors, wie auch jene, die im KGVÖ-Anerkennungs- und Überwachungsverfahren tätig sind, zur Verfügung.

DIE ANWENDUNG DER FTIR-METHODE IN DER PRAXIS

- Probenahme nach Kompostverordnung (BGBI. II 292/2001)
- Probenaufbereitung lt. ÖNORM EN 15002 und ONR 192123, bis eine Korngröße $< 0,2$ mm erreicht ist (siehe auch Vornorm zu ÖNORM S 2125 - *Anleitung zur FTIR-Messung von Abfällen*).
- Benötigte Geräte:
 - Mörser und Reibschale
 - Presse
 - Messgerät für den mittleren Infrarotbereich (Wellenzahlenbereich $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) mit Kaliumbromid-Presslingstechnik
- Anwendung des Vorhersagemodells „InfraHUM“ zur Bestimmung des Huminsäureanteils
- Zugelassene Umweltanalytiklabors, sowie jene Labors, die im KGVÖ-Anerkennungs- und Überwachungsverfahren tätig sind, aber auch Betriebslabors, sind in der Lage diese Messungen durchführen.
- Der Zeitaufwand für die FTIR-Messung und die Huminstoffvorhersage beträgt inkl. einwiegen, Herstellen des Presslings, messen der Probe und der Modellvorhersage etwa 15 Minuten.

DIE „AUSWERTETOOLS“ FÜR ANWENDER

Für die einfache und sichere Bestimmung des Humusgehaltes von Komposten, oder auch für die grundsätzliche Frage „Ist das überhaupt ein Bioabfallkompost?“ stehen nun dem Anwender die am ABF-BOKU entwickelten Auswertetools zur Verfügung. Diese sind

- das Vorhersagemodell für Huminsäuregehalte „**InfraHUM**“ aus den gemessenen Infrarotspektren und
- das Klassifizierungsmodell „**InfraKLASS**“ für die Abgrenzung eines Qualitätskomposts zu anderen Komposten und Materialien.

Das Vorhersagemodell „InfraHUM“

Grundlage des Vorhersagemodells „InfraHUM“ sind die Untersuchungsdaten von 360 Bioabfallkomposten unterschiedlichster Qualität und Reife. Von diesen 360 Komposten wurden die Huminsäuregehalte nasschemisch bestimmt und mit den infrarotspektroskopischen Untersuchungsdaten korreliert. Die Auswertung der Infrarotspektren erfolgte mit einem statistischen Verfahren. Daher auch die Bezeichnung „Vorhersagemodell“.

Das Klassifizierungsmodell „InfraKLASS“

Mit dem Klassifizierungsmodell „InfraKLASS“ kann schnell und einfach nachgewiesen werden, ob es sich um einen Kompost aus biogenen Abfällen aus der getrennten Sammlung handelt, die einer aeroben Behandlung (Kompostierung) unterzogen wurden.

B. Detaillierte Erklärungen und Beispiele aus der Praxis





DAS PRODUKT KOMPOST

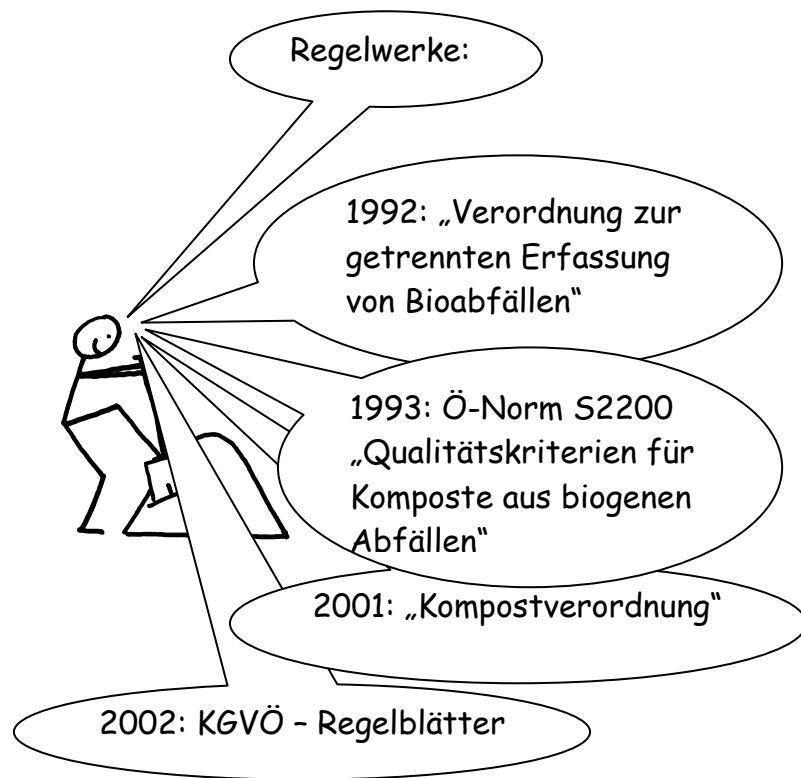
Da gibt es doch eine Vielzahl an positiven Eigenschaften!



Kompost hat viele positive Wirkungen. Er verbessert die Bodeneigenschaften und unterstützt die Bodenfunktionen. Kompost enthält wichtige Pflanzennährstoffe und unterdrückt Pflanzenkrankheiten (phytosanitäre Wirkung). Durch die Bindung von Kohlenstoff in den stabilen Humusverbindungen, die eine Kohlenstoffsенke darstellen, liefert Kompost auch einen positiven Beitrag zum Klimaschutz. Diese Qualitätsmerkmale sind die Visitenkarte des Komposts und eröffnen vielfältige Marktchancen.

Die genannten positiven Wirkungen sind eine Funktion der Qualität der organischen Substanz. Daher ist diese in ihren Eigenschaften zu definieren und diese Eigenschaften sind als Parameter festzumachen. Eine möglichst einfache und routinemäßig durchführbare Analytik ist notwendig, um diese Parameter zu bestimmen. Das Einhalten der gesetzlichen Schwermetallgrenzwerte ist Grundvoraussetzung für „Qualitätskomposte“.

„Qualitätskompost“ soll im EU-Raum ein anerkanntes Produkt werden. Die Organisation ECN (European Compost Network – Europäisches Kompost Netzwerk) verfolgt die Strategie einer einheitlichen Produkt- und Qualitätsdefinition für Kompost. Das ist auch für den KGVÖ die Voraussetzung, um Verkaufsstrategien zu entwickeln und gezieltes Marketing und Werbung auf internationaler Ebene zu betreiben.



RECHTLICHER RAHMEN

Das kompostieren von Abfällen wird in Österreich seit Jahrzehnten betrieben. Ebenso lange gibt es Bestrebungen, Kompostqualität zu definieren und zu steigern. Bereits 1989 wurden Qualitätsstandards für Müllkompost erlassen (Ö-NORM S2022). Bald wurde klar, dass Müllkompost dem Vorsorgeprinzip für unsere Böden - keine Anreicherung von Schadstoffen auch bei regelmäßiger Anwendung über Jahrzehnte - widerspricht. Es folgte die „Verordnung zur getrennten Sammlung von biogenen Abfällen aus Haushalten“ (1992), die natürlich auch eine Verwertung einschließt. Ö-NORMEN für Komposte aus biogenen Abfällen wurden erarbeitet (ÖN S2200, ÖN S2201 und ÖN S2023), bis schließlich der Gesetzgeber die Qualitätsanforderungen an Kompost mit der Kompostverordnung (2001) regelte.

In all diesen Regelwerken beschränken sich die Qualitätsanforderungen auf das das Einhalten von Grenzwerten für Schadstoffe (im Wesentlichen Schwermetalle), Ballaststoffe (Kunststoff, Glas, Metalle) und Pflanzenverträglichkeit (Reifezustand, toxische Inhaltstoffe). Die Kompostverordnung nennt mehrere Kompostklassen, die durch die verwendeten Ausgangsmaterialien und unterschiedliche Grenzwerte für Schwermetalle definiert werden. Positive Komposteigenschaften werden vom Gesetzgeber derzeit nicht speziell geregelt. So sind die Gehalte der wesentlichen Nährstoffe zwar anzugeben, es wurden aber keine Anforderungen (Mindestwerte) festgelegt. Die positiven Auswirkungen auf Boden und Pflanzen werden durch die derzeitigen Regelungen überhaupt nicht beschrieben.

Für die positiven Eigenschaften von Komposten brauchen wir daher zusätzliche Kriterien. Summenparameter wie TOC (gesamter organischer Kohlenstoff) oder GV (Glühverlust) können die positiven Eigenschaften von Kompost nicht widerspiegeln.



DIE DEFINITION VON KOMPOSTQUALITÄT



Wie bereits erwähnt, hat Kompost zahlreiche positive Eigenschaften:

- Rückführung von Humus in Böden,
- Nährstoffversorgung und
- Förderung der Pflanzengesundheit

Um diesen positiven Wirkungen Rechnung zu tragen, muss Kompostqualität neu definiert werden.

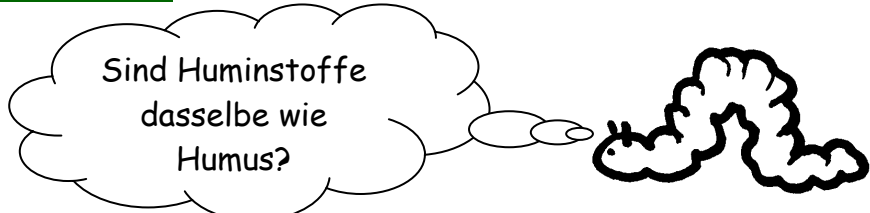
Entsprechend ist das „Positivkriterium“ der Anteil an stabiler Organik, das sind Huminstoffe. Ihr Gehalt ist in Komposten bestimmbar und sie stehen mit den oben genannten positiven Eigenschaften in engem Zusammenhang.

Die langfristige Freisetzung von Nährstoffen und die Förderung der Pflanzengesundheit werden vom Anteil an Huminstoffen wesentlich beeinflusst.

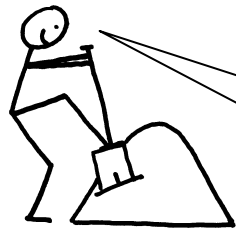
Ein guter Kompost soll daher

- einen hohen Anteil an stabiler, huminstoffreicher Organik aufweisen und
- Schadstoffgrenzwerte unterschreiten, also „Standardqualität“ haben.

HUMINSTOFFE

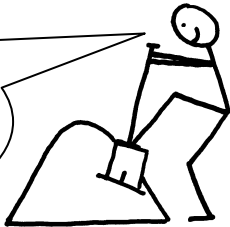


Sind Huminstoffe
dasselbe wie
Humus?



Nein, denn
Humus ...

... setzt sich wie unten dargestellt, aus Streustoffen und Huminstoffen zusammen. In den Streustoffen ist noch die Struktur des Ausgangsmaterials erkennbar, während die Huminstoffe ein weitgehend abgebautes Stadium der Ausgangsstoffe darstellen. Die Huminstoffe (HS) werden weiters in extrahierbare und nicht extrahierbare Huminstoffe unterteilt. Um den Humifizierungsgrad festzustellen, wird in Komposten der Gehalt an extrahierbaren Huminsäuren bestimmt.



Um den Humifizierungsgrad
eines Komposts zu bestimmen,
werden die extrahierbaren
Huminsäuren analysiert.

Eine einheitliche, chemische Formel für Huminstoffe gibt es nicht. Die heterogene Zusammensetzung des Huminstoffmoleküls ist auf die unterschiedlichen Ausgangsstoffe zurückzuführen. Bekannt sind jedoch die einzelnen Bausteine, die aus Abbauprodukten organischer Verbindungen im Kompost stammen (z. B.: Lignin aus holzigen Pflanzenteilen, Fette, Kohlenhydrate, Proteine, ...) und am Huminstoffaufbau beteiligt sind.

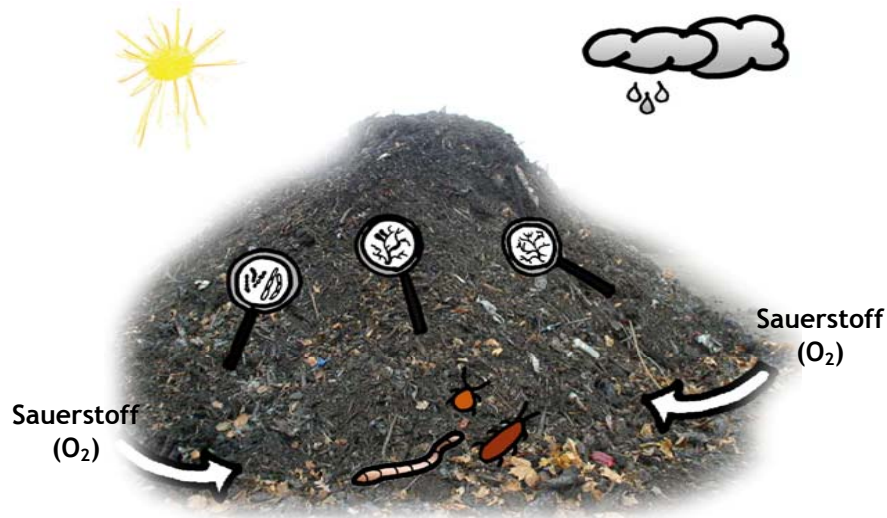
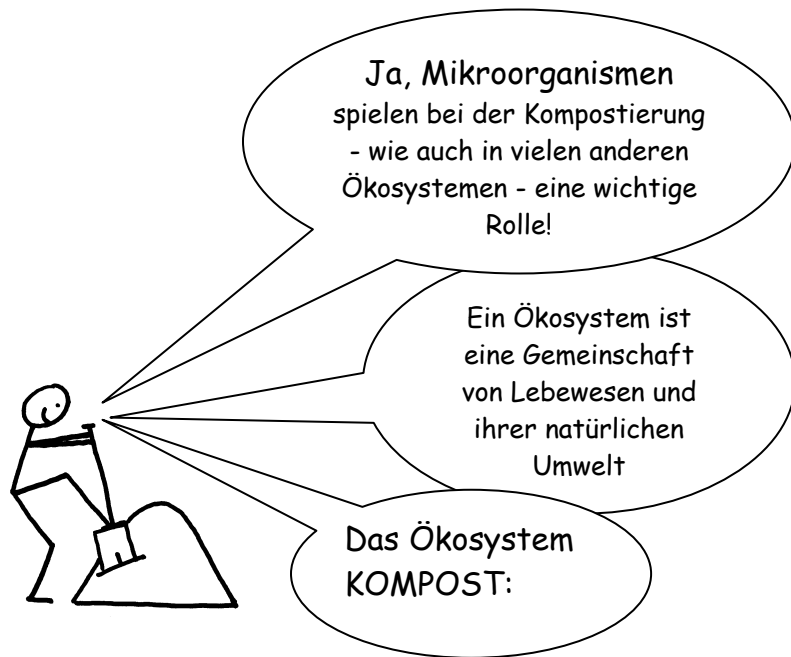
Die Huminsäuren stellen eine stabile Fraktion der Huminstoffe dar. Für ihre Struktur gibt es zwei Modellvorstellungen.

- Das eine Modell geht davon aus, dass die Huminsäuren ein großes vernetztes Molekül darstellen.
- Das zweite Modell vertritt die Vorstellung, dass Huminsäuren aus kleineren Molekülen zu einem größeren Aggregat, das auch Micelle genannt wird, zusammengesetzt sind.

Die Humifizierung ist ein sehr komplexer, biologischer Vorgang. Bis heute ist noch keine technische Synthese bekannt, die diesen biologischen Vorgang ersetzen kann. Die Kompostierung kann also durchaus als Humifizierungstechnologie angesehen werden.

Um einen möglichst hohen Gehalt an wertvollen Huminstoffen aufzubauen, ist besonders auf zwei Dinge zu achten:

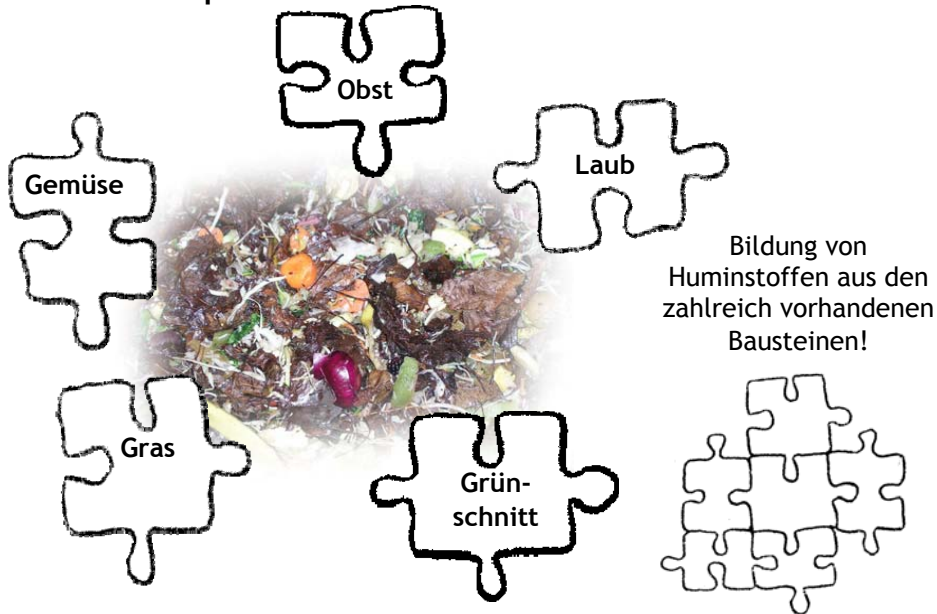
- auf die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und
- auf die Prozessführung selbst.



Mikroorganismen haben eine wichtige Funktion in allen Ökosystemen. Viele verschiedene Bakterien und Schimmelpilze kommen in sehr großer Zahl im Kompost vor. Die meisten Arten dieser Mikroorganismen sind im Einzelnen jedoch nicht identifiziert. Der Ab- und Umbau der Ausgangssubstanzen wird hauptsächlich von diesen Kleinstlebewesen durchgeführt. Ergebnis des Umbaus sind unter anderem die Huminsäuren. Diese enthalten viele aromatische Verbindungen, die bereits im Ausgangsmaterial vorhanden sein müssen. Aromatische Verbindungen haben eine ganz bestimmte Molekülstruktur. Sie sind z. B. in holzigen Pflanzenbestandteilen zu finden, aber auch in vielen anderen Verbindungen. Das Inputmaterial sollte daher eine möglichst vielfältige und ausgewogene Mischung aus leicht (z. B. Obst und Gemüse), mittel und schwer (z. B. Holz) verfügbaren Substanzen sein, damit die mikrobiologische Aktivität über längere Zeit erhalten bleibt und auch schwerer abbaubare Stoffe an den Umwandlungsvorgängen teilnehmen können.

Bausteine, die für die Huminsäurebildung zur Verfügung stehen:

Bioabfallkompost



Klärschlammkompost



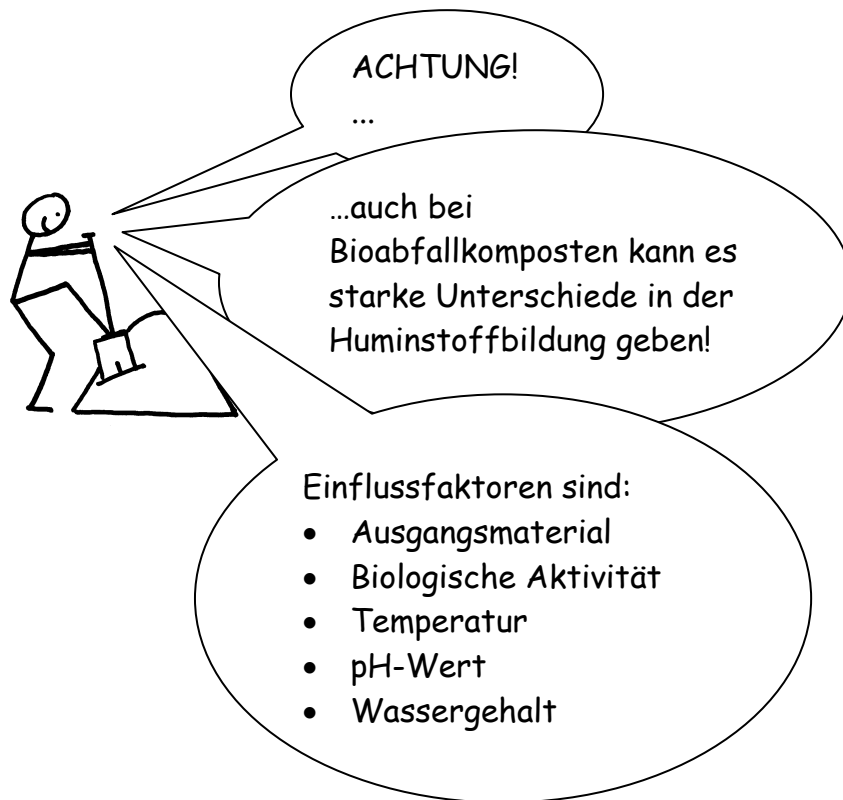
Beim Abbau von Stoffen entstehen Molekülbruchstücke. Passende Bruchstücke werden für den Aufbau der Huminstoffe verwendet. Sind keine passenden Bruchstücke vorhanden oder bereits zu weit abgebaut (mineralisiert), dann werden nur wenige Huminstoffe aufgebaut.



Die Zusammensetzung des Ausgangs- oder Inputmaterials ist also wichtig, denn aus den Abbauprodukten dieser organischen Ausgangssubstanzen werden die Huminsäuren aufgebaut.

Gemischtes Biotonnenmaterial bietet meist eine Vielzahl an aromatischen Verbindungen, die bei geeigneten Rottebedingungen für den Huminstoffaufbau verwendet werden können.

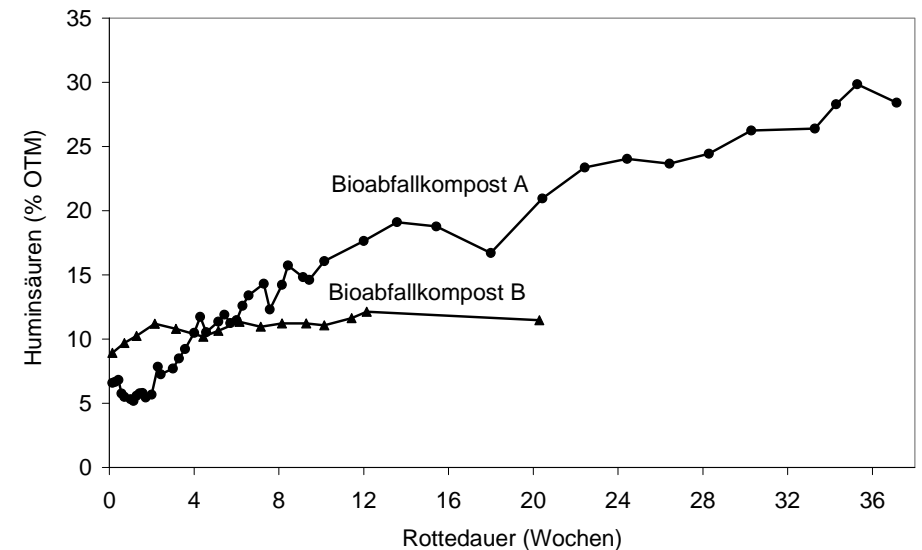
Klärschlamm hingegen bietet aufgrund seiner einseitigen chemischen Zusammensetzung nur wenige aromatische Bausteine für den Huminstoffaufbau.



ROTTEBEDINGUNGEN

Die folgende Abbildung zeigt die Entwicklung der Huminsäuren bei unterschiedlichen Rottebedingungen.

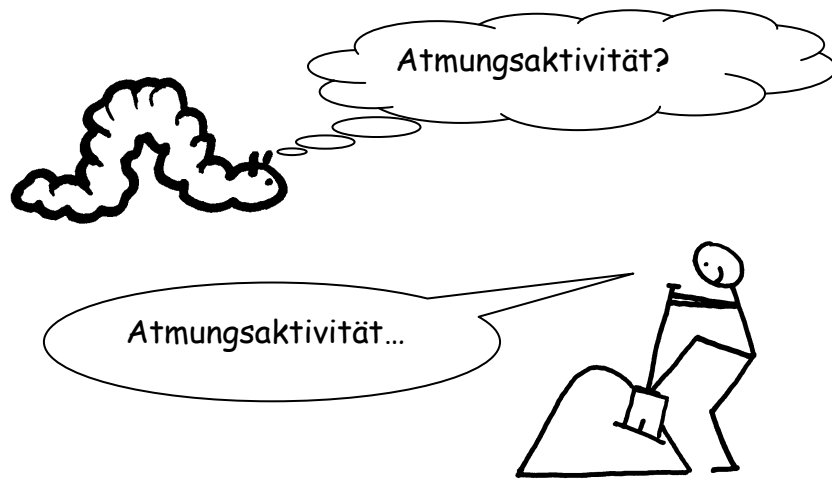
Der Bioabfallkompost A erreicht im Vergleich zu Bioabfallkompost B deutlich höhere Huminsäurewerte.



Entwicklung der Huminsäuren während der Kompostierprozesse A und B

Beim Bioabfallkompost B wurde die Intensivrotte zu stark gefördert, sodass anstelle der Humifizierung eine starke Mineralisierung stattgefunden hat.

Der Prozessverlauf kann mit der Entwicklung der Atmungsaktivität während der Kompostierung überprüft werden.

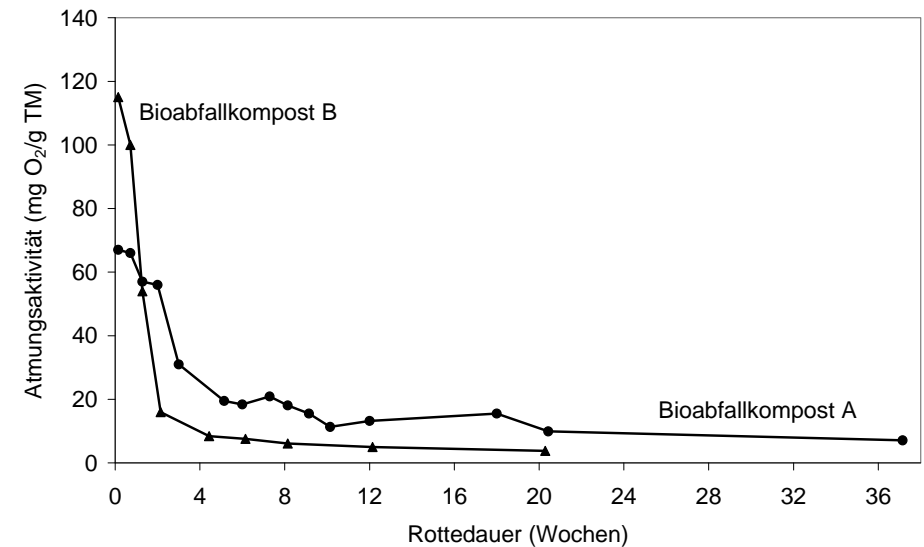


... ist ein Maß für die aktuelle mikrobielle Aktivität, die umso größer ist, je mehr biologisch abbaubares Material vorhanden ist. Sie wird über 4 Tage gemessen und als Sauerstoffverbrauch (O_2) in Milligramm (mg) pro Gramm (g) Trockenmasse (TM) angegeben.



In der nächsten Abbildung ist der Verlauf der Atmungsaktivität der beiden Kompostierprozesse gegenübergestellt. Im Prozess A nimmt die Atmungsaktivität langsamer ab und bleibt länger auf einem „biologisch aktiven“ Niveau, während sie im Prozess B schnell auf einen geringen Wert absinkt.

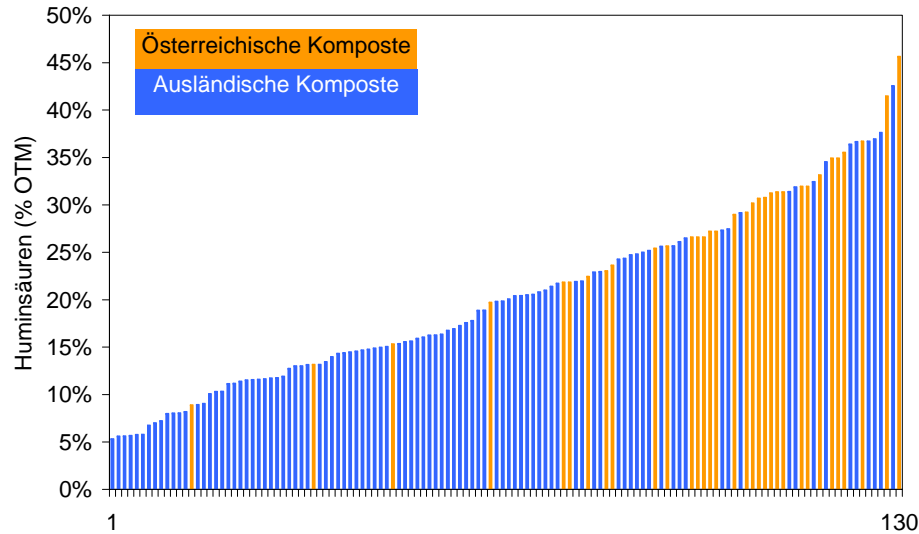
Das zeigt, dass im Prozess B sehr rasch mineralisiert wurde, und damit für eine Humifizierung keine Molekülbruchstücke mehr verfügbar waren.



Entwicklung der Atmungsaktivität während der Kompostierprozesse A & B

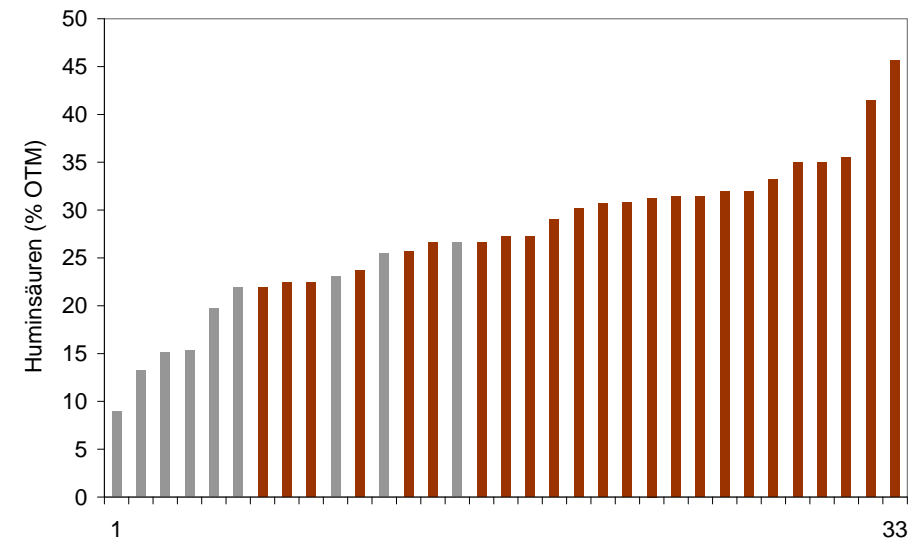
Vergleich von österreichischen und ausländischen Komposten

Wie man sieht liegen die österreichischen Komposte im Spitzenfeld!



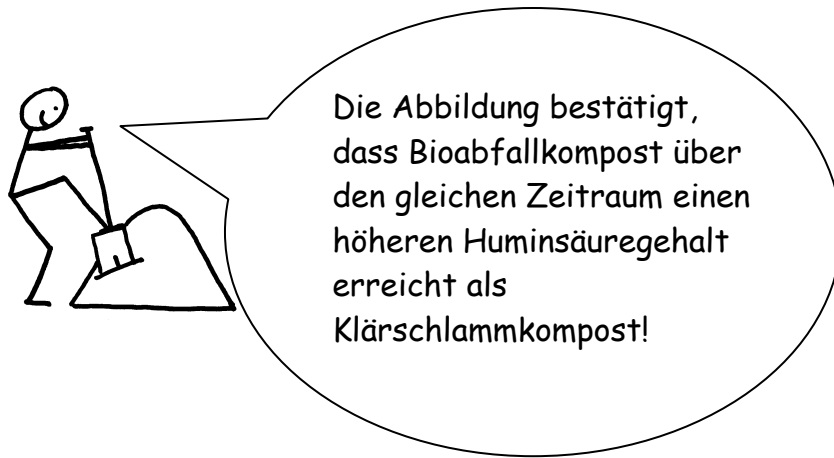
KLÄRSCHLAMMKOMPOST

Die folgende Abbildung zeigt die Huminsäuregehalte in österreichischen Komposten. Die hellgrau dargestellten Komposte sind Klärschlammkomposte. Es ist deutlich zu erkennen, dass diese tendenziell weniger Huminsäuren aufbauen als Bioabfallkomposte.

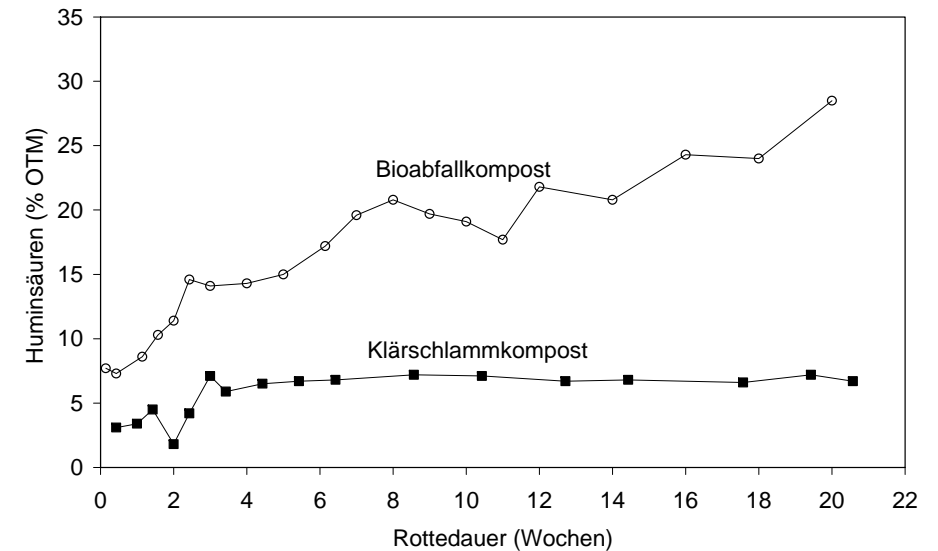


Huminsäuregehalte von Klärschlämmen (hellgrau) - und Bioabfallkomposten (braun)

Der Huminsäureaufbau in einem Klärschlammkompost kann jedoch durch Zumischung von Abfällen, die die notwendigen Bausteine liefern (z. B.: Biotonnenmaterial) verbessert werden.



Zum Vergleich ist nun der Huminsäureaufbau in einem Klärschlammkompost und einem Bioabfallkompost dargestellt. Nach 21 Wochen liegen im Bioabfallkompost ca. 29 % der organischen Trockenmasse in Huminsäuren vor, im Klärschlammkompost hingegen nur etwa 6 %.



Vergleich der Huminstoffbildung in einem Bioabfallkompost und einem Klärschlammkompost (Angabe in Prozent Huminsäuren bezogen auf organische Trockenmasse)

Dieses Beispiel zeigt, dass das Ausgangsmaterial eine wichtige Rolle für eine gute Huminstoffbildung spielt.



Bestimmung der extrahierbaren Huminstoffe (HS) nach Gerzabek et al. (1993):

Für die Huminstoffbestimmung werden einige Gramm der lufttrockenen, gemahlene und auf <0,63 mm gesiebte Probe mit einer alkalischen Lösung über Nacht extrahiert und nach ihrem unterschiedlichen Lösungsverhalten im sauren oder alkalischen Milieu fraktioniert.

Huminsäuren sind mit starker Säure ausfällbar, Fulvosäuren bleiben in Lösung. Die Humin- und Fulvosäurefraktionen werden photometrisch bestimmt.

Um eine möglichst vollständige Extraktion der Huminstoffe zu gewährleisten, muss die Probe 4mal an 4 aufeinander folgenden Tagen extrahiert werden.

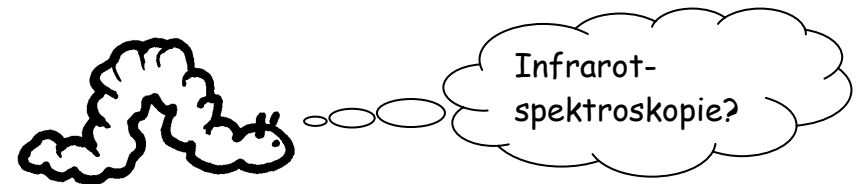
METHODEN DER QUALITÄTSBESTIMMUNG

Wie bereits vorher erwähnt, sind die herkömmlichen Parameter alleine nicht ausreichend, um die Qualität des Kompostes umfassend zu beschreiben.

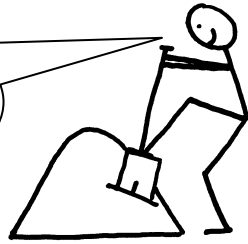
Nasschemisch wird zur Bestimmung der Huminsäuren in Komposten ein Extraktionsverfahren (Stofftrennverfahren) verwendet. Dabei werden die Huminsäuren aus dem Kompost gelöst und ihr Gehalt bestimmt.

Diese Analytik ist jedoch aufgrund der 4mal zu wiederholenden Extraktion (4 Tage) sehr zeitaufwändig. Um Kompostqualität also rasch und zuverlässig bestimmen zu können, sind neue Methoden notwendig:

Eine Möglichkeit ist die Verwendung der Infrarotspektroskopie (FTIR).



Infrarotspektroskopie
ist zuverlässig, billig
und schnell!



Theoretische Grundlagen:

Die Infrarotspektroskopie beruht auf den Wechselwirkungen von elektromagnetischen Wellen (Infrarotstrahlung) mit Molekülen bzw. funktionellen Gruppen. Dabei werden die Moleküle zu Schwingungen angeregt, was zu einer Energieabsorption führt. Diese Absorption wird über einen Wellenzahlbereich (hier $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) registriert. Diese Aufzeichnung wird Spektrum genannt. Die Absorptionsbanden können bestimmten Molekülen bzw. Molekülgruppen zugeordnet werden.

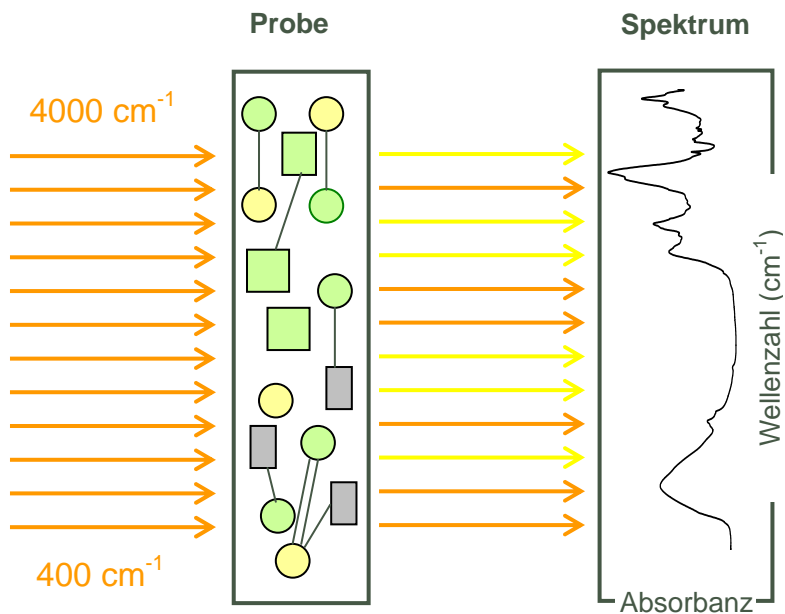
DIE INFRAROTSPEKTROSKOPIE (FTIR)

Dabei wird die Absorption (Aufnahme) von Infrarotstrahlung durch die aufbereitete Probe gemessen. Da die meisten auf der Erde befindlichen Substanzen und Verbindungen infrarotaktiv sind, bekommt man einen „chemischen Fingerabdruck“ der Probe.

Dieser Fingerabdruck (charakteristisches Muster von Absorptionsbanden) wird verwendet, um Aussagen über die Zusammensetzung und Reife der Probe zu treffen.

Für die Beurteilung von Komposten wurden am ABF-BOKU zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Die Veränderung des „Fingerabdrucks“ der Probe ist ein Maß für die Veränderungen während des Rotteprozesses.

In der folgenden Abbildung sind Infrarotspektren von frischem Bioabfall und einem reifen Bioabfallkompost dargestellt. Schon auf den ersten Blick sind Unterschiede in der Charakteristik der Spektren festzustellen. Ihre Bedeutung wird im Anschluss erläutert.



Schematische Darstellung einer infrarotspektroskopischen Messung
(Messprinzip: Transmission)

1. Einwaage

200 mg Kaliumbromid
+ 2 mg Probe;
Kaliumbromid ist das
Trägermaterial für die
Probe



2. Mörsern

Verreiben des
Kaliumbromids
mit der Probe



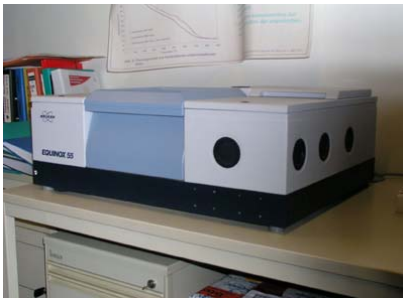
3. Pressen

In einer Vorrichtung
für 3 Minuten mit 10
Tonnen Anpressdruck
pressen



4. Messen

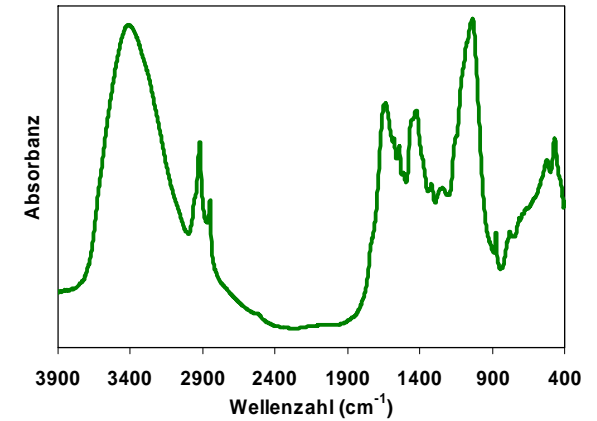
Der „Pressling“ wird fixiert; der
Infrarotstrahl wird bei der Messung
durch die Probe geschickt
(Transmissionsmodus)



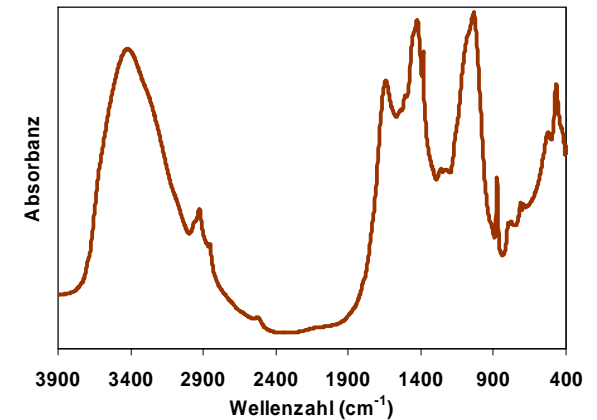
Von der Probe zum gemessenen Infrarotspektrum



Frischer Bioabfall



Endprodukt -
Bioabfallkompost



Infrarotspektroskopische Charakteristik von Komposten

Charakterisierung kann auf verschiedenste Weise erfolgen:

Steckbrief:

Geschlecht: männlich
Größe: 178 cm
Haarfarbe: grau
Augenfarbe: blau



Steckbrief:

Produkt: Mischgemüse
Zutaten: Mais, Karotten, Erbsen
Kalorien pro 100 g: 300 kcal
Verkaufspreis: 5 € / kg



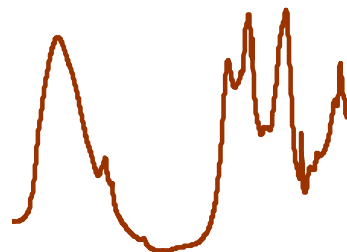
Steckbrief:

Farbe: grün
Länge: 45 cm
Breite: 55 cm
Höhe: 105 cm

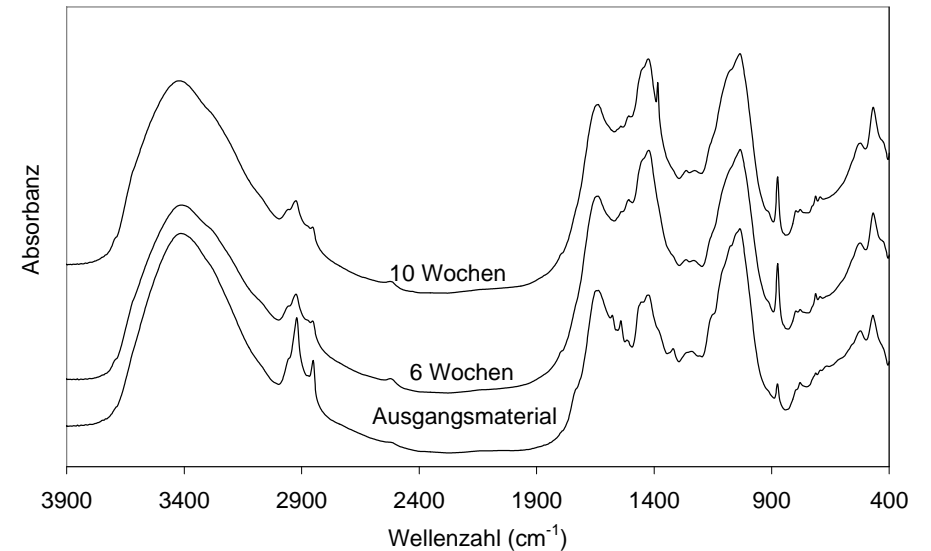


Steckbrief:

GV: 28,8 %
TOC: 14,9 %
HS: 30 % OTM
Reifegrad: V



Hier ist die Veränderung der infrarotspektroskopischen Charakteristik während der Kompostierung dargestellt:

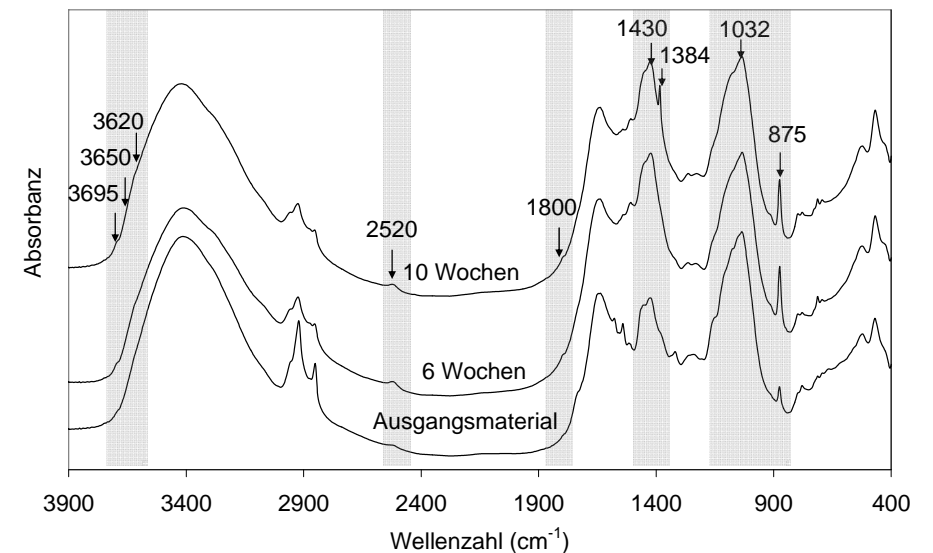
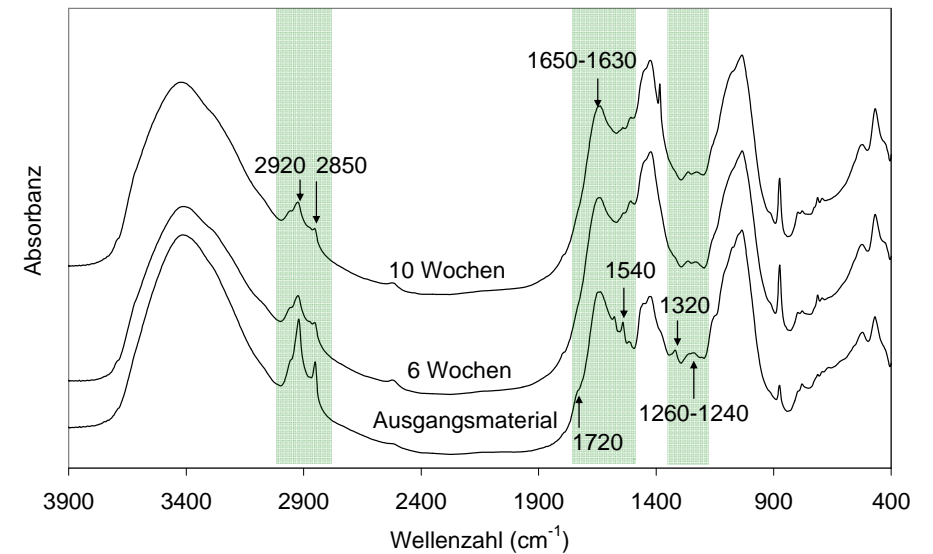


In den folgenden Abbildungen sind die aussagekräftigen Bereiche im Spektrum markiert. Um die Auswertung und Interpretation der Spektren zu erleichtern, sind in den nächsten Abbildungen die Banden der organischen Verbindungen grün und jene der anorganischen Verbindungen hellgrau hinterlegt. Diese Bereiche bezeichnen wir als „Indikatorbanden“, da sie Veränderungen im Material gut anzeigen. Durch die Auswertung dieser Indikatorbanden erfolgt eine schnelle und einfache visuelle Bewertung der Stabilität und der Materialzusammensetzung.

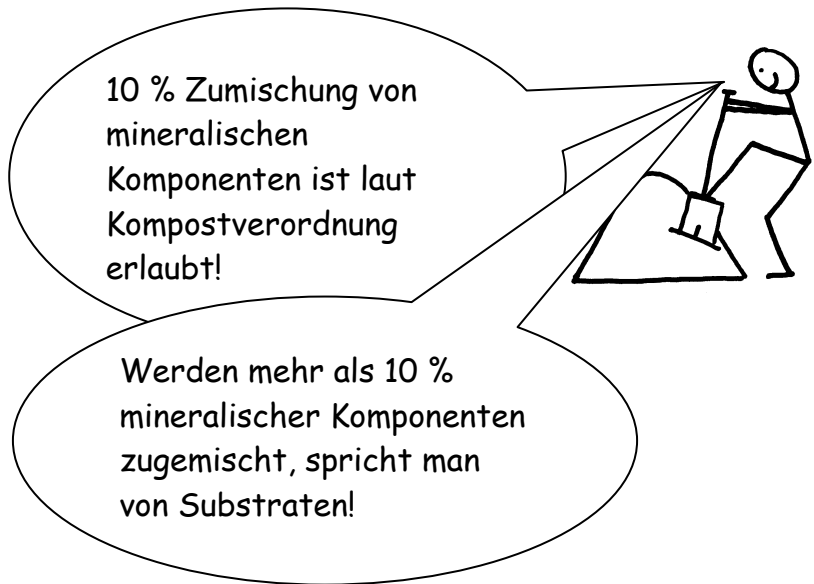


Bedeutung der Wellenzahlen...

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Entwicklung und Zuordnung der Wellenzahlen(bereiche) im Kompost
2920 2850	Die Methylenbanden nehmen mit fortschreitendem Abbau ab, da die Molekülstrukturen zusammenbrechen.
1740-1720	Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Ester sind nur bei sehr frischem Material im Spektrum sichtbar. Sie verschwinden nach kurzer Rottedauer.
1650-1630	In diesem Wellenzahlbereich überlappen sich mehrere Banden (Carboxylate, Amide, Alkene und Aromaten).
1540	Amide werden während des Rotteprozesses abgebaut, wodurch die Höhe der Bande während der Rotte abnimmt.
1510	In diesem Wellenzahlenbereich absorbieren Lignocellulosen aus Holzbestandteile). Es ist ein guter Indikator für die Erkennung von Bioabfall.
1320	Die aromatischen primären und sekundären Amine nehmen während der Anfangsphase der Rotte zu, dann ab und verschwinden mit zunehmender Reife.
1260-1240	In diesem Wellenzahlenbereich absorbieren Carbonsäuren und Amide. Diese Bande nimmt mit zunehmender Reife ab.
3695, 3650 und 3620	Treten diese drei Banden gemeinsam auf, kann auf Kaolin geschlossen werden.
2520 und 1800	Diese Carbonatbanden sind erst bei einem sehr hohen Anteil an Carbonat richtig sichtbar.
1430	Die Carbonatbande nimmt während des Rotteprozesses zu, da es durch den Abbau der Organik zu einer relativen Anreicherung im Kompost kommt.
1384	Nitrat tritt zumeist in einem späteren Abbaustadium auf.
1032	Die Tonminerale nehmen mit zunehmendem Abbau und zunehmender Mineralisierung zu.
875	Die Carbonatbande nimmt während des Rotteprozesses zu, da es zu einer relativen Anreicherung im Kompost kommt.

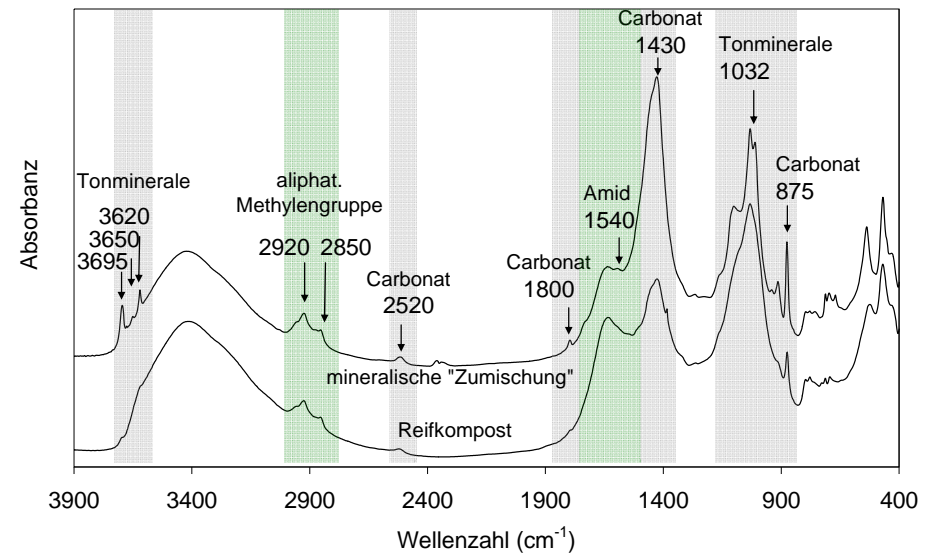


Hilfestellung für das Lesen von Infrarotspektren



Infrarotspektroskopische Untersuchungen eröffnen eine weitere Möglichkeit:

Die Zumischung von mineralischen Bestandteilen kann mit Hilfe der Infrarotspektroskopie (FTIR) festgestellt werden. Als Indikatorbanden dienen dabei die anorganischen (mineralischen) Banden. Ein Vergleich zwischen einem Reifkompost und einem unreifen „Kompost“ mit mineralischer Zumischung ist unten dargestellt. Auffällig sind bei der „Zumischung“ die besonders großen Anorganikbanden (hellgrau hinterlegt) und die ebenfalls noch anwesenden Reaktivitätsbanden (grün hinterlegt), die im Reifkompost nicht mehr vertreten sind. Bei der Mineralisierung werden die Banden der mineralischen Bestandteile durch die relative Zunahme der Anorganik zwar auch ein wenig größer, aber gleichzeitig nehmen die Banden der reaktiven Organik ab oder verschwinden.




Infrarotspektrum eines Reifkompostes und eines unreifen Kompostes mit verdünnender Zumischung von mineralischen Komponenten.


Durch derartige Zumischungen (Verdünnungen) sind Fehlinterpretationen wie z. B. ein geringerer Schadstoffgehalt möglich. Derartige Zumischungen sind mit Hilfe herkömmlicher Parameter wie Glühverlust und TOC nicht erkennbar.

Die Interpretation von Spektren erfordert große Erfahrung. Moderne Auswerteprogramme, die auf jedem herkömmlichen PC eingesetzt werden können, erlauben jedoch mittels statistischer Modelle eine einfache und eindeutige Auswertung und Interpretation der Daten der untersuchten Komposte.

DIE „AUSWERTETOOLS“ FÜR ANWENDER



... Nicht alles was
kompliziert aussieht
ist es auch ...



...denn ich verwende
einfach die
AUSWERTETOOLS!

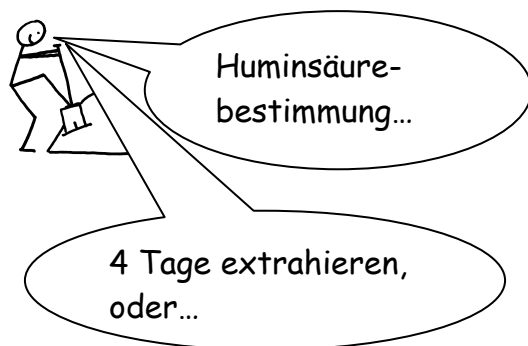


AUSWERTETOOLS?
Ich bin gespannt!

... denn dem Anwender sollen für die Anwendung der neuen, schnellen Analysemethoden Werkzeuge zur Verfügung stehen, mit denen er selbst die Auswertung durchführen kann. Und dabei hilft natürlich auch ein Computer.

Solche vom ABF-BOKU entwickelte Auswerte-Module ermöglichen z. B.:

- die Vorhersage der Huminsäuregehalte aus den gemessenen Infrarotspektren (Vorhersagemodell für Huminsäuregehalte „InfraHUM“).
- die Abgrenzung eines Qualitätskomposts zu anderen Komposten und Materialien (Klassifizierungsmodell „InfraKLASS“)



...Die chemische Huminsäurebestimmung nach Gerzabek et al. (1993) wurde bereits im Kapitel „HUMINSTOFFE“ beschrieben.



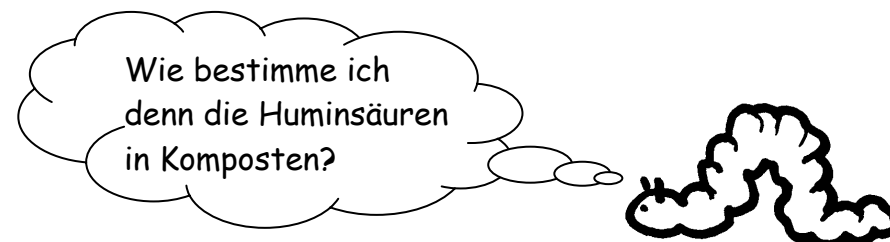
Huminsäure- Vorhersagemodell „InfraHUM“:

Das Modell wurde mit Hilfe von multivariater Statistik erstellt. Es wurde eine Regressionsanalyse durchgeführt. Dabei wird die Beziehung zwischen einer abhängigen (den Huminsäuren) und einer oder mehreren unabhängigen (den Datenpunkten des Infrarotspektrums) Variablen festgestellt. Das Vorhersagemodell „InfraHUM“ umfasst 360 Proben. Das Bestimmtheitsmaß (R^2) der Regression beträgt 0,87, wobei der mittlere Vorhersagefehler 2,4 % HS OTM beträgt.

Das angegebene Bestimmtheitsmaß ist ein Maß für den Zusammenhang der Variablen. Ein Bestimmtheitsmaß von Null bedeutet, dass kein linearer Zusammenhang besteht. Bei einem Bestimmtheitsmaß von 1 besteht ein exakter linearer Zusammenhang. Die Bestimmtheit liegt somit zwischen 0 und 1.

Der Weg zum Vorhersagemodell „InfraHUM“

Die Kompostqualität lässt sich, wie bereits erwähnt, über den Gehalt an Huminsäuren definieren. Mit deren Bestimmung wird auch der Gehalt an „stabiler“ Organik im Kompost festgestellt.



Die Bestimmung der Huminstoffgehalte im Kompost kann einerseits durch alkalische Extraktion (Gerzabek et al., 1993) und andererseits mithilfe moderner Analysemethoden wie der Infrarotspektroskopie erfolgen. Bei der Verwendung der Infrarotspektroskopie wird das Vorhersagemodell („InfraHUM“) verwendet, um den Gehalt an Huminstoffen zu bestimmen. Unterschiedliche Huminsäuregehalte (chemische Analyse) im Kompost zeigen sich im Infrarotspektrum in den Wellenzahlbereichen $1745 - 1685 \text{ cm}^{-1}$ und $1610 - 1567 \text{ cm}^{-1}$. Auf diesem Zusammenhang basiert das Vorhersagemodell.

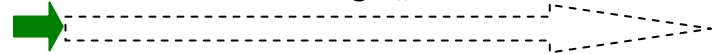
Für die Modellentwicklung wurde von 360 Komposten der Huminsäuregehalt mit dem Extraktionsverfahren, also chemisch, und gleichzeitig über das Infrarotspektrum bestimmt. Auf dieser Basis wurde mithilfe von statistischen Methoden ein Modell entwickelt, mit dem die Huminsäuregehalte aus dem Infrarotspektrum „vorhergesagt“ werden können.

Huminsäureanalyse „Extraktionsverfahren“



Zeitaufwand: **4 Tage**

Aufnahme eines Infrarotspektrums & Huminsäurevorhersage „InfraHUM“



Zeitaufwand: **15 Minuten**



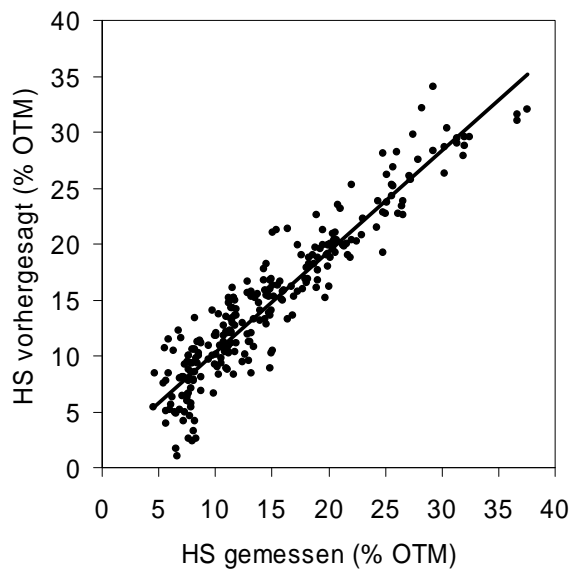
Das Modell „InfraHUM“ wurde am ABF-BOKU erstellt und geprüft. Damit können Huminsäuregehalte in wenigen Minuten bestimmt werden. Die zeitaufwendige chemische Analytik ist daher nicht mehr notwendig.



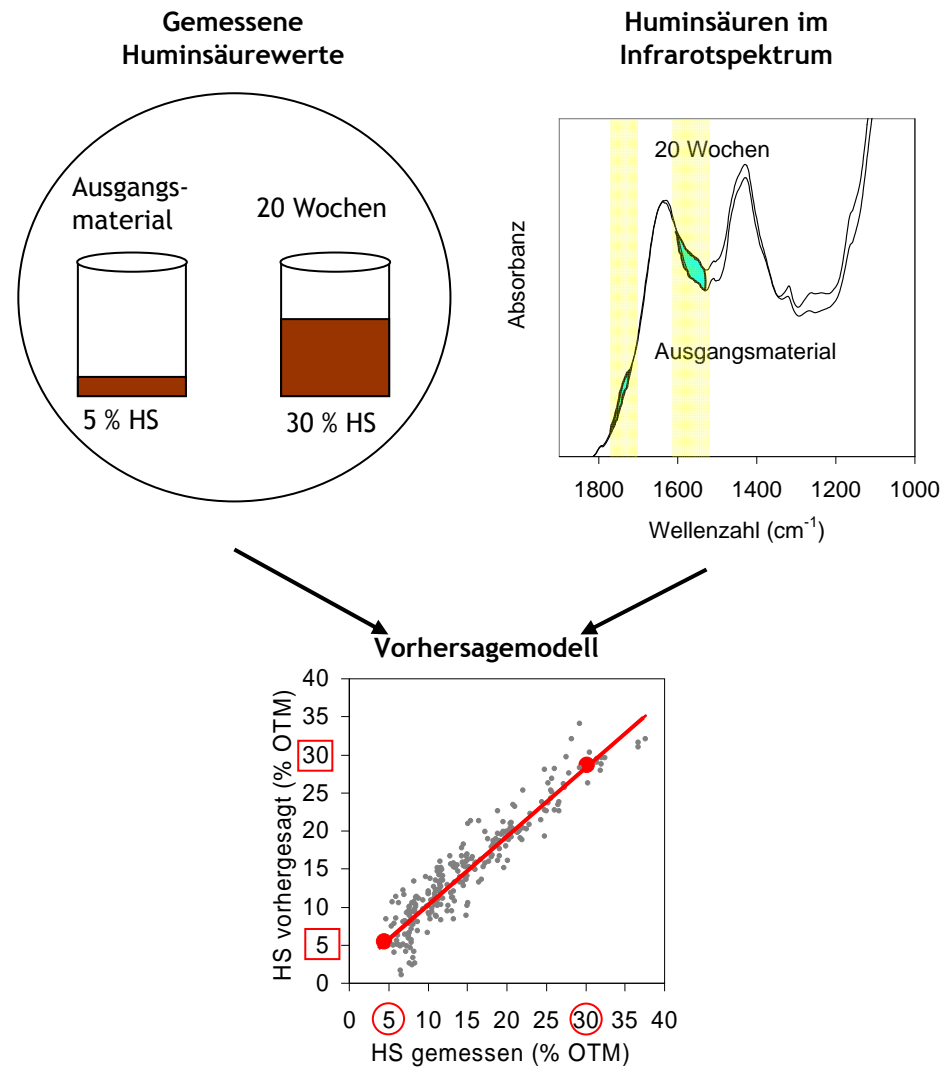
Damit aus dem Infrarotspektrum der Huminsäuregehalt abgeleitet werden kann, musste das Modell geprüft werden.

Die nächste linke Seite macht deutlich, dass eine sehr große Probenzahl notwendig war, um ein verlässliches Modell zu erstellen.

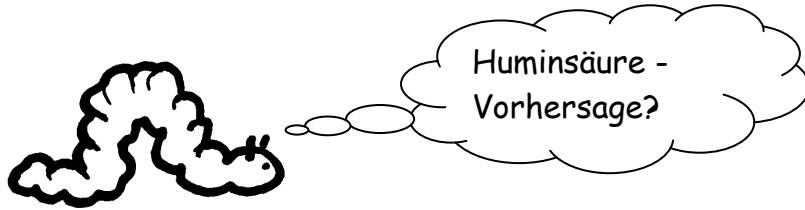
Die nächste rechte Seite veranschaulicht den Zusammenhang zwischen der chemischen Analyse und dem Infrarotspektrum.



Regression zwischen extrahierten gemessenen und aus dem Infrarotspektrum vorhergesagten Huminsäuregehalten (HS) in % der organischen Trockenmasse (OTM)

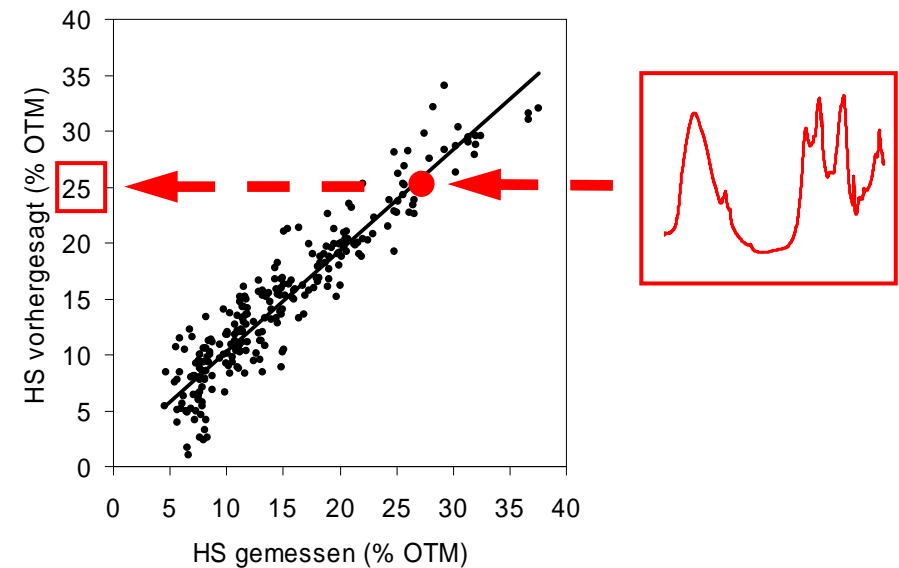


Schematische Darstellung des Zusammenhangs „HS gemessen“ und „HS vorhergesagt“ (verwendete Infrarotwellenzahlenbereiche: $1745 - 1685 \text{ cm}^{-1}$ und $1610 - 1567 \text{ cm}^{-1}$)



Wie oben erwähnt, können die Huminsäuren aus dem Infrarotspektrum vorhergesagt werden. Dafür wurde das Huminsäurevorhersagemodell „InfraHUM“ entwickelt.

In der Abbildung ist ein Anwendungsbeispiel gezeigt. Die mit Hilfe der Infrarotspektroskopie aufgenommene Probe liefert den „chemischen Fingerabdruck“ des Kompostes in Form eines Infrarotspektrums. Das Vorhersagemodell „InfraHUM“ wertet dieses Spektrum aus und errechnet, wo die Probe („roter Punkt“) im Modell liegt und zeigt den zugehörigen Huminsäuregehalt an.



Vorhersagemodell für Huminsäuregehalte „InfraHUM“



1. Modellerstellung:

Die Infrarotspektren einer großen Anzahl an Komposten und MBA-Materialien werden aufgenommen. Nach der Definition der Klassen werden die Modelle für jede Klasse erstellt. Die farbig hinterlegten Bereiche der Modelle (Klassen) stellen die Klassenzugehörigkeit mit einer 95 % Wahrscheinlichkeit dar.

2. Testen des Modells (Modellvalidierung):

Um die Güte solcher Modelle zu testen, nimmt man unbekannte Proben. Diese ordnet man einerseits nach den konventionellen Parametern und andererseits nach den Infrarotspektren den Klassen zu. Stimmen die beiden Zuordnungen überein, kann das Modell als getestet und anwendbar angesehen werden. Das getestete und in der Praxis anwendbare Klassifizierungsmodell wird „InfraKLASS“ genannt.

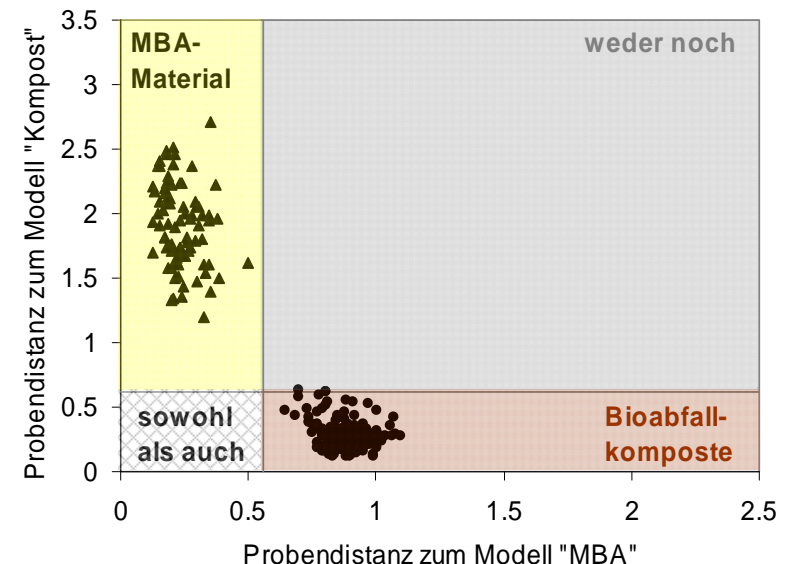
3. Anwendung in der Praxis:

Infrarotspektren von unbekanntenen Proben werden aufgenommen und mit Hilfe des erstellten und getesteten Modells klassifiziert! Die Klassifizierung erfolgt mit Hilfe des „InfraKLASS“ - Modells und eines Computers.

Details können in Smidt et al.: Characterization and classification of waste materials using Fourier Transform Infrared spectroscopy and Soft Independent Modeling of Class Analogy nachgelesen werden.

Der Weg zum Klassifizierungsmodell - „InfraKLASS“

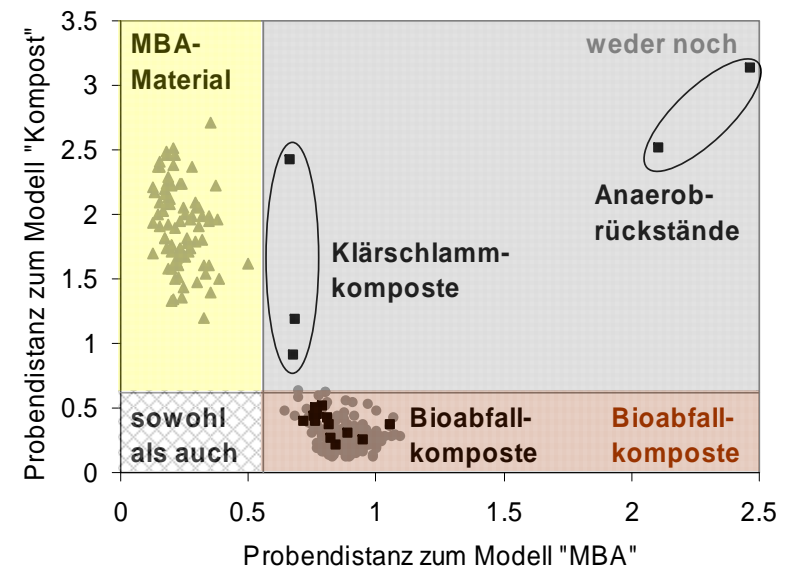
Für die Klassifizierung von Materialien werden zuerst Klassen definiert. D.h. für die Klasse „Bioabfallkompost“ wurden nur Infrarotspektren von Komposten aus der getrennten Sammlung verwendet. Für das MBA-Modell wurden typische mechanisch-biologisch vorbehandelte Abfälle verwendet. In der unteren Abbildung sind beide Modelle dargestellt. Das braune Feld stellt den Modellbereich „Kompost“, das gelbe Feld den Modellbereich „MBA-Material“ dar. Das graue Feld ist den Proben vorbehalten, die weder dem einen noch dem anderen entsprechen. Der schraffierte Bereich enthält Materialien, die beiden Klassen entsprechen. Auch diese Modelle wurden vom ABF-BOKU erstellt und getestet.



Klassifizierungsmodelle („InfraKLASS“) für Bioabfallkompost und MBA-Material

In der Abbildung ist ein Anwendungsbeispiel der Klassifizierung mit „InfraKLASS“ gezeigt.

Die schwarzen Quadrate stellen Komposte unbekannter Herkunft dar. Nun prüft „InfraKLASS“ welcher Materialklasse diese nach dem „chemischen Fingerabdruck“ der Infrarotspektroskopie zuzuordnen sind. Das Ergebnis zeigt, dass ein Großteil dieser Komposte der Klasse „Bioabfallkomposte“ zugeordnet werden kann. Fünf Proben lassen sich allerdings nur der Klasse „weder noch“ zuordnen. Nachforschungen haben ergeben, dass es sich bei diesen Proben um Klärschlammkomposte und Anaerobrückstände handelt.



Klassifizierung von unbekanntem Proben (schwarze Quadrate)

C. GLOSSAR

Absorption (A)

Absorbierte Strahlung (Energie), die zur Anregung der Molekülschwingungen erforderlich ist und sich als Absorptionsbande im Spektrum zeigt

$$A = \log (I_0 / I)$$

I_0 = eingestrahlte Lichtintensität

I = Lichtintensität mit Probe im Strahlengang

Atmungsaktivität:

Maß für den Sauerstoffverbrauch beim aeroben Abbau; angegeben wird sie in Milligramm (mg) Sauerstoffverbrauch (O_2) pro Gramm (g) Trockenmasse (TM)

Humine

Im sauren und alkalischen Milieu unlösliche Huminstofffraktion

Huminsäuren

Unter alkalischen Bedingungen lösliche, im sauren Milieu unlösliche Huminstofffraktion

Huminstoffe

Stabiles, hochmolekulares Endprodukt der Kompostierung, das nur mehr langsam umgesetzt wird

Indikatorbanden

Charakteristische Banden im Infrarotspektrum des Abfallmaterials

Infrarotspektroskopie

Analysenmethode zur Identifizierung und Konstitutionsaufklärung von chemischen Verbindungen

Mineralisierung

vollständiger Abbau von organischer Substanz zu Kohlendioxid (CO_2), Wasser und Salzen

Phytosanitäre Wirkung

Unterdrückung von und Förderung der Abwehrmechanismen gegen Pflanzenkrankheiten

Pressling

Zu einem Plättchen gepresste Probe für die Aufnahme eines Infrarotspektrums; Trägermaterial ist Kaliumbromid

Regression

Beziehung zwischen einer abhängigen und einer oder mehrerer unabhängigen Variablen

Spektrum

Aufzeichnung der Absorptionsintensitäten über einen definierten Wellenzahl(längen)bereich

Transmissionsmessung

Messmethode, bei welcher der Infrarotstrahl das Material (Pressling) durchdringt

$$T = I / I_0$$

I = Lichtintensität mit Probe im Strahlengang

I₀ = eingestrahlte Lichtintensität

Wellenzahl (ν)

Maßzahl zur Charakterisierung von Infrarotwellen (Früher als Wellenlänge (λ) angegeben (ν = 1/λ); Umrechnung: ν (cm⁻¹) = 10⁴/λ (μm))

LITERATUR

- BGBl. 68/1992: Verordnung zur getrennten Erfassung von Bioabfällen (1992)
- BGBl. II 292/2001: Verordnung über Qualitätsanforderungen an Komposte aus Abfällen (Kompostverordnung) (2001)
- Gerzabek M.H., Danneberg, O. und Kandeler, E. (1993): Bestimmung des Humifizierungsgrades, Bodenbiologische Arbeitsmethoden, Springer Verlag, Wien, S. 107-109
- ONR 192123: Probenaufbereitung von Abfallproben
- Ö-NORM S2022: Qualitätskriterien für Müllkompost
- Ö-NORM S2023: Untersuchungsmethoden und Güteüberwachung von Komposten (1993)
- Ö-NORM S2200: Qualitätskriterien für Komposte aus biogenen Abfallstoffen (1993)
- Ö-NORM S2201: Kompostierbare biogene Abfälle - Qualitätsanforderungen (1993)
- Ö-NORM EN 15002: Charakterisierung von Abfällen - Herstellung von Prüfmengen aus der Laboratoriumsprobe

WEITERFÜHRENDE LITERATUR

- FIBL - Forschungsinstitut für Biologischen Landbau, Hrsg. Fuchs J.G., Bieri M. und Chardonnens M. (2004): Auswirkungen von Komposten und von Gärgut auf die Umwelt, die Bodenfruchtbarkeit, sowie die Pflanzengesundheit
- Meissl K., Smidt E. and Schwanninger M. (in press): Prediction of humic acid content and respiration activity of biogenic waste by means of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra and partial least squares regression (PLS-R) models, *Talanta*
- Smidt E., Meissl K., Schwanninger M. and Lechner P. (submitted): Characterization and classification of waste materials using Fourier Transform Infrared spectroscopy, Principal Component Analysis and Soft Independent Modelling of Class Analogy, *Waste Management*
- Smidt E. and Schwanninger M. (2005): Characterization of Waste Materials Using FT-IR Spectroscopy - Process Monitoring and Quality Assessment, *Spectroscopy Letters* Vol. 38, S. 247-270

Bei Fragen und Anregungen wenden Sie sich bitte an:



Universität für Bodenkultur
Institut für Abfallwirtschaft
Muthgasse 107
1190 Wien

Tel.: +43-1-318 99 00
Fax: +43-1-318 99 00-350
e-mail: abf@boku.ac.at
Internet: <http://www.wau.boku.ac.at/abf.html>



A – 4675 WEIBERN, Hauptstraße 34
Tel.: +43 / 7732 / 2091-0* ; Fax: DW 4
e-mail Adressen:
KGVOE@gmx.de oder office@tb-mueller.at
Internet: <http://www.bionet.net/kgvoe>