

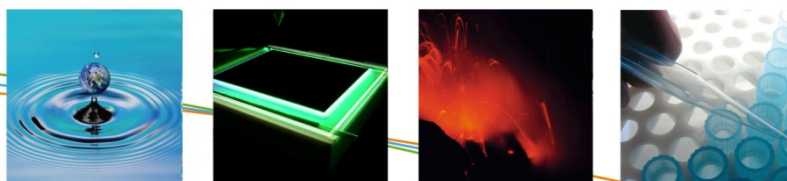
Eindrapport

Evaluatie analysemethoden voor de bepaling van anorganische parameters in digestaten

C. Vanhoof en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van:
2012/MANT/R/05

Februari 2012



Alle rechten, waaronder het auteursrecht, op de informatie vermeld in dit document berusten bij de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek NV ("VITO"), Boeretang 200, BE-2400 Mol, RPR Turnhout BTW BE 0244.195.916. De informatie zoals verstrekt in dit document is vertrouwelijke informatie van VITO. Zonder de voorafgaande schriftelijke toestemming van VITO mag dit document niet worden gereproduceerd of verspreid worden noch geheel of gedeeltelijk gebruikt worden voor het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin aangewend worden

SAMENVATTING

Voor de analyse van digestaten wordt momenteel verwezen naar de CMA methoden voor compost¹. Voor de organische parameters werd reeds vastgesteld dat deze methoden niet volstonden en werden in het CMA aanpassingen aangebracht. Voor de anorganische parameters worden eveneens problemen geconstateerd zowel naar de relevantie van sommige parameters als naar de bruikbaarheid van de analysemethode incl. monstervoorbehandeling, destructie en analyse (oa. ammonium).

In een eerste fase werd een inventarisatiestudie uitgevoerd van de beschikbare methoden per erkenningsparameter (CMA methoden, BAM methoden², Europese en Internationale normmethoden) en werd hiervan een korte beschrijving gegeven om alzo de mogelijke verschillen in kaart te brengen.

Gezien digestaten in verschillende stromen kunnen ingedeeld worden (oa. dunne fractie digestaat, dikke fractie digestaat, ruw digestaat, concentraat), werd er getoetst of de parameter relevant is voor de diverse matrixtypes (vast, pasteus, vloeibaar met droge stof > en < 2%) binnen de matrix meststoffen/bodemverbeterende middelen.

Vervolgens werd een evaluatie van de verschillende analysemethoden uitgevoerd waarbij werd aangegeven welke methode voor een welbepaalde parameter de voorkeur geniet. Er werd geopteerd om de nieuwe Horizontal (draft) normmethoden en/of Europese normmethoden voor bodemverbeterende middelen maximaal mogelijk te weerhouden. De haalbaarheid naar uniformisatie met de BAM methoden werd steeds meegenomen. Telkens werd aangegeven of dit bepaalde consequenties heeft op de bestaande CMA methode (voor compost) naar uitvoering en/of naar het uiteindelijke analyseresultaat. De resultaten zijn beschreven in HOOFDSTUK 2.

Op basis van de resultaten van de inventarisatiestudie werden vergelijkende testen uitgevoerd. In overleg met VLACO werden een 10-tal monsters (eindproducten) geselecteerd (ifv matrix) en werden de relevante parameters in duplo geanalyseerd volgens de huidige en/of aangepaste methoden. Relevante parameters zijn oa. droge stof, organische stof, pH(water), geleidbaarheid, metalen en totaal P, ammonium-N, nitraat-N, totale N, onzuiverheden > 2 mm/ steentjes >5 mm en zuurstofconsumptie (OxitypTM). Op basis van de bekomen resultaten werd per parameter :

- een voorstel van aangepaste CMA methodiek beschreven,
- welke consequenties dit heeft op de huidige CMA methode en/of het analyseresultaat,
- mogelijkheden/problemen naar uniformisatie met BAM methode, en
- werden mogelijke knelpunten in kaart gebracht.

Alle analyseresultaten en besluiten zijn beschreven in HOOFDSTUK 3.

De bekomen resultaten en bevindingen zullen worden voorgelegd en besproken binnen de werkgroep Meststof/Bodemverbeterende middelen.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	II
Lijst van tabellen	IV
Lijst van figuren	V
HOOFDSTUK 1. Analyse van meststoffen en bodemverbeterende middelen	7
1.1. Inleiding	7
1.2. Monstervoorbehandeling	8
1.3. Analysemethoden	9
HOOFDSTUK 2. Analysemethoden voor meststoffen en bodemverbeterende middelen	10
2.1. Bepaling van droge stof	10
2.2. Bepaling van organische stof	11
2.3. Bepaling van pH	12
2.4. Bepaling van geleidbaarheid	14
2.5. Bepaling van zware metalen en fosfor, calcium, magnesium, kalium (nutriënten)	15
2.6. Bepaling van ammonium en nitraat	17
2.7. Bepaling van totaal N	19
2.8. Bepaling van onzuiverheden > 2 mm en steentjes > 5 mm	23
2.9. Bepaling van de rijpheidsgraad	24
2.10. Bepaling van de zuurstofconsumptie	25
2.11. Bepaling van kiemkrachtige zaden	26
2.12. Bepaling van fytotoxiciteit	27
2.13. Bepaling van de volumedichtheid	27
HOOFDSTUK 3. Analyseresultaten van diverse digestaten	29
3.1. Inleiding	29
3.2. Geselecteerde monsters	29
3.3. Monstervoorbehandeling	32
3.4. Schema van de uitgevoerde analyses	34
3.4.1. Vaste en pasteuze digestaatmonsters	34
3.4.2. Vloeibare digestaatmonsters	35
3.5. Analyseresultaten algemene parameters	37
3.6. Analyseresultaten pH metingen	38
3.7. Analyseresultaten geleidbaarheid	41

3.8.	<i>Analyseresultaten zware metalen en fosfor</i>	43
3.9.	<i>Analyseresultaten ammonium</i>	48
3.10.	<i>Analyseresultaten nitraat N</i>	53
3.11.	<i>Analyseresultaten Totaal N</i>	55
3.12.	<i>Analyseresultaten onzuiverheden > 2 mm en steentjes > 5 mm</i>	59
3.13.	<i>Bepaling van de zuurstofconsumptie</i>	62
HOOFDSTUK 4.	Besluit	65
Literatuurlijst		66

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Duplo resultaten van de algemene parameters	37
Tabel 2 pH resultaten van vaste en pasteuze digestaten	38
Tabel 3 pH resultaten van vloeibare digestaten	39
Tabel 4 Resultaten geleidbaarheid van vaste en pasteuze digestaten	41
Tabel 5 Resultaten geleidbaarheid van vloeibare digestaten	42
Tabel 6 Resultaten elementanalysen van de digestaten (vast, pasteus, vloeibaar met DS > 2%)	45
Tabel 7 Resultaten elementanalysen van vloeibaar digestaat monster met DS < 2%	47
Tabel 8 Resultaten ammonium-N van vaste en pasteuze digestaten	50
Tabel 9 Resultaten ammonium-N van vloeibare digestaten	51
Tabel 10 Resultaten nitraat-N van vaste en pasteuze digestaten	54
Tabel 11 Resultaten nitraat-N van vloeibare digestaten	54
Tabel 12 Analyseresultaten totaal N in vaste en pasteuze monsters	56
Tabel 13 Analyseresultaten totaal N bepaald volgens verschillende methoden	57
Tabel 14 Resultaten totaal-N van vloeibare digestaten	58
Tabel 15 Beschrijving praktische uitvoerbaarheid en knelpunten per monster	60
Tabel 16 Analyseresultaten voor de zuurstofconsumptie van een vast en vloeibaar digestaat	64

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Schematische weergave digestaatstromen	8
Figuur 2: Vergelijkende analyses voor NH_4 en NO_3 in functie van uitloogvloeistof	19
Figuur 3: Invloed van $\text{NO}_3\text{-N}$ op Kjeldahl bepaling	22
Figuur 4 Pasteuze digestaten - links: pasteus 1 en rechts: pasteus 2	30
Figuur 5 Pasteus digestaat – pasteus 3	30
Figuur 6 Vloeibare digestaten - links: vloeibaar 1 en rechts: vloeibaar 2	31
Figuur 7 Vloeibare digestaten - links: Vloeibaar 3 en rechts: Vloeibaar 4	31
Figuur 8 Vaste gedroogde digestaten - links: Vast 1 en rechts: Vast 2	32
Figuur 9 Gedroogd digestaat - Vast 1 na breken met mortiermolen	33
Figuur 10 Vloeibaar digestaatmonster 4 na homogenisatie met mixer	33
Figuur 11 Analyseschema voor vaste en pasteuze digestaatmonsters	35
Figuur 12 Analyseschema voor vloeibare digestaatmonsters	36
Figuur 13 pH analyseresultaten van vaste en pasteuze digestaten	39
Figuur 14 pH analyseresultaten van vloeibare digestaten	40
Figuur 15 Resultaten geleidbaarheid van vaste en pasteuze digestaten	42
Figuur 16 Resultaten geleidbaarheid van vloeibare digestaten	43
Figuur 17 A en B: Destructieblok met controller; B: destructiebuizen met condensor; C: filtratie eenheid; D: destructiebuizen	44
Figuur 18 Vergelijkende resultaten elementanalyses van digestaten	47
Figuur 19 Vergelijkende resultaten elementanalyses van vloeibaar digestaat met $\text{DS} < 2\%$	48
Figuur 20 Resultaten ammonium-N van vaste en pasteuze digestaten	50
Figuur 21 Resultaten ammonium-N van vloeibare digestaten	52
Figuur 22 Resultaten van totaal N in vaste en pasteuze monsters	56
Figuur 23 Resultaten totaal-N en ammonium-N van vloeibare digestaten	59
Figuur 24 L: Monster 20113452 (tussen 2 en 5 mm) – R: Monster 20113453 (op 5 mm zeef)	61
Figuur 25 Monster 20113454 - L: gedroogd 70°C mm – R: vers materiaal (op 5 mm zeef)	61
Figuur 26 L: Monster 20113455 (tussen 2 en 5 mm)– R: Monster 20114167 (tussen 2 en 5 mm)	62
Figuur 27 Zuurstofconsumptie van een vast en vloeibaar digestaat	63

HOOFDSTUK 1. ANALYSE VAN MESTSTOFFEN EN BODEMVERBETERENDE MIDDELEN

1.1. INLEIDING

Voor de analyse van digestaten wordt momenteel verwezen naar de CMA methoden voor compost. Voor de organische parameters werd reeds vastgesteld dat deze methoden niet volstaan en dienden aangepast te worden. Voor de anorganische parameters worden eveneens problemen gedetecteerd zowel naar de relevantie van sommige parameters als naar de bruikbaarheid van de analysemethode incl. monstervoorbehandeling, destructie en analyse (oa. ammonium).

De analysemethoden opgenomen in het CMA onder de rubriek *Deel 2 Anorganische analysemethoden, subdeel IV Compost* zijn initiëel opgesteld om de kwaliteitssamenstelling van GFT- en groencompost te controleren. In het kader van de Afvalstoffenwetgeving worden ook kwaliteitscontroles uitgevoerd op organisch-biologische afvalstoffen die een biologische verwerking hebben ondergaan. Bijgevolg is het noodzakelijk om de diverse eindproducten van de biologische verwerking te kunnen analyseren.

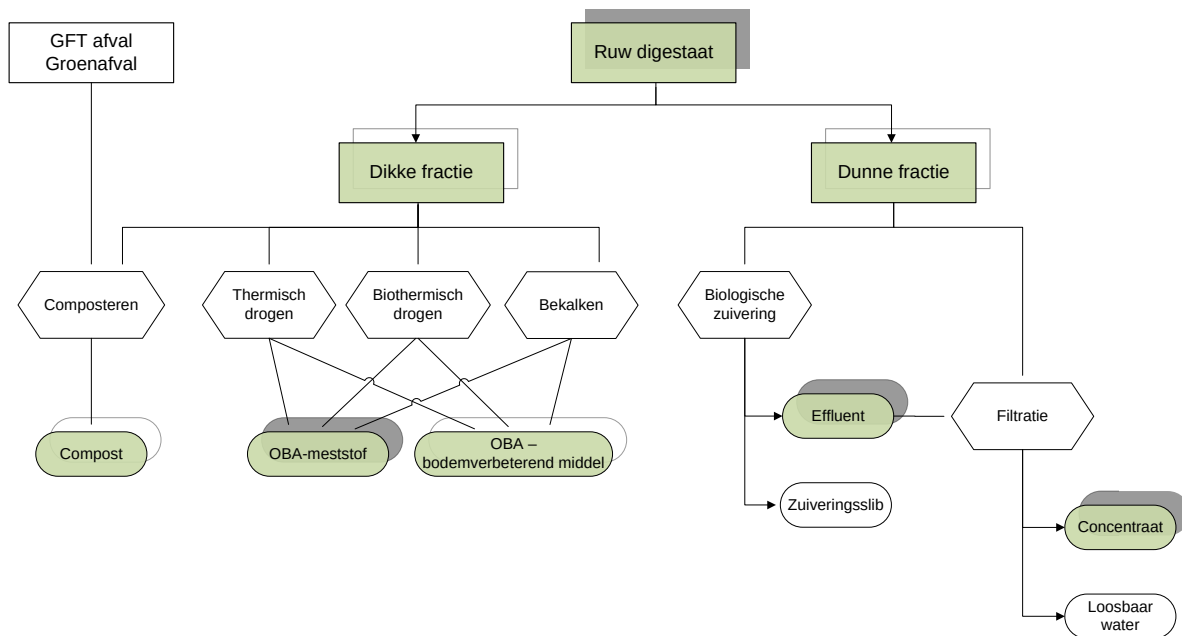
Naast compost als eindproduct van de compostering, zijn er nog andere eindproducten afkomstig van de processen vergisting en biothermisch drogen.

Compostering is een gecontroleerd proces waarbij in aanwezigheid van zuurstof door natuurlijke opwarming als gevolg van microbiële afbraakprocessen, vers organisch-biologisch materiaal zoals groenafval of GFT-afval wordt omgezet in een gehygiëniseerd (=vrij van ziekten en onkruiden), gestabiliseerd en gehomogeniseerd eindproduct nl. compost dat als bodemverbeterend middel kan gebruikt worden.

Bij *vergisting* vindt een gecontroleerd afbraakproces plaats van organisch-biologisch materiaal in afwezigheid van zuurstof waardoor biogas en een gehomogeniseerd product (= *digestaat*) worden gevormd. Digestaat kan als vloeibare meststof worden toegediend in de landbouw, of kan nabehandeld worden (fysisch scheiden, composteren). Tijdens deze nacompostering zal het product gehygiëniseerd worden (bv. humotex, het eindproduct van de droge vergisting van GFT-afval met nacompostering).

Bij het proces van biothermisch drogen wordt een gedeelte van de makkelijk afbreekbare organische stoffractie door voornamelijk bacteriën afgebroken in aanwezigheid van zuurstof. Deze afbraakreactie levert warmte, die o.a. gebruikt wordt om het eindproduct te hygiëniseren en te drogen. Het proces wordt voornamelijk toegepast om mest te verwerken (voor export buiten Vlaanderen), al dan niet in combinatie met organisch-biologisch afval. We noemen de eindproducten OBA-meststoffen (meststoffen op basis van organisch-biologische afvalstoffen).

In Figuur 1 is een schematische weergave gegeven van mogelijke digestaatstromen.



Figuur 1 Schematische weergave digestaatstromen

Legende:

Groene kleur: toepassing als meststof of bodemverbeterend middel

OBA: organisch-biologische afvalstoffen

1.2. MONSTERVEROORBEHANDELING

De methode CMA/5/B.1 *Meststoffen en bodemverbeterende middelen* beschrijft de voorbehandeling van materialen die in of als meststof of bodemverbeterend middel worden gebruikt zoals compost, digestaten, aanverwante input- en outputstromen van de verwerking van organisch-biologisch afval (OBA), zuiveringsslib.

Het aanbod aan types materialen die in of als meststof of bodemverbeterend middel kunnen worden gebruikt, is zeer divers. Deze kunnen zowel vloeibaar, pasteus als vast zijn waardoor de monsterveroorbehandeling dient gedifferentieerd te worden ivf het matrixtype.

Voor het uitvoeren van de monsterveroorbehandeling worden volgende 3 matrixtypes onderscheiden:

- Vaste monsters: deze monsters hebben een geschat droge stof gehalte van minstens 30%. Voorbeelden zijn groencompost, gft-compost (al dan niet van vergisting), gedroogd digestaat, OBA-mest, energiegewassen, vaste OBA, biothermisch gedroogde mest, gedeeltelijk gedroogd digestaat;
- Pasteuze monsters: deze monsters hebben een geschat droge stof gehalte tussen 15 en 30%. Voorbeelden zijn zuiveringsslib, OBA-mix, diverse organisch-biologische afvalstoffen, dikke fractie digestaat;
- Vloeibare monsters: deze monsters hebben een geschat droge stof gehalte van minder dan 15%. Voorbeelden zijn vloeibare dierlijke mest, zuiveringsslib, ruw digestaat, dunne fractie digestaat, effluënten na biologie, spuistroom (overtollig voedingsmedium), ammoniumsulfaatoplossing, concentraat.

Het indelen van het geleverde laboratoriummonster in het betreffende matrixtype en de daarbij horende monstervoorbehandeling kan uitgevoerd worden op basis van het geschatte droge stof gehalte in combinatie met een visuele beoordeling. De fysische toestand op basis van de visuele waarneming is echter determinerend.

Opm. Bv. inputstromen van de verwerking van OBA kunnen een organische matrix hebben met een droge stofgehalte van meer dan 40%, terwijl deze visueel als vloeibaar worden beoordeeld. Dit type monster dient als een vloeibaar monster voorbehandeld te worden. Daartegenover staan de zuiveringsslibb die een pasteuze constitutie hebben, maar nauwelijks droge stof bevatten.

Bij het definiëren van de analysemethode dient steeds in functie van het matrixtype nagegaan te worden of de analysemethode geschikt is voor alle matrixtypes. Het kan mogelijk zijn dat in functie van de matrix de uit te voeren analysemethode dient bijgestuurd te worden, dit kan zowel gerelateerd zijn aan de monstervoorbehandeling als aan de praktische uitvoering ervan.

1.3. ANALYSEMETHODEN

Bij de keuze van de analysemethode wordt steeds getracht om maximaal mogelijk Europese en Internationale normmethoden te weerhouden. Momenteel worden op Europees niveau binnen CEN/TC 400 *Horizontal standards in the fields of sludge, biowaste and soil* horizontale standaarden ontwikkeld om also eenzelfde normmethode voor een te bepalen parameter te hebben over de verschillende matrices heen.^a Momenteel zijn in het toepassingsgebied van de ontwikkelde normmethoden de matrices 'slib, behandeld bioafval en bodem' opgenomen en voor een beperkt aantal parameters 'afval'.

De ontwikkelde normmethoden zijn opgesteld met input van verschillende technische committees nl.:

- CEN TC 223 *Soil improvers and growing media*
- ISO TC 147/CEN TC 230 *Water analysis*
- CEN TC 260 *Fertilizers and liming material*
- CEN TC 292 *Characterization of waste*
- CEN TC 308 *Characterization of sludges*
- CEN TC 335 *Solid biofuels*
- ISO TC 190/CEN TC 345 *Characterization of soil*

Bij de evaluatie van de analysemethoden werden de ontwikkelde normmethoden (voorlopig nog draft versies) telkens besproken en vergeleken met de huidige methodiek.

^a Het project Horizontal heeft als doelstelling om horizontale en geharmoniseerde analysemethoden te ontwikkelen voor slib, bodem, verontreinigde bodem en behandeld bioafval om de wetgeving zoals opgenomen in de verschillende EU Directives te ondersteunen. Diverse ontwerp normmethoden werden hiervoor opgesteld binnen CEN/TF 151 'Horizontal'. Aanvullende informatie over het project Horizontal kan verkregen worden op volgende website www.ecn.nl/horizontal. Momenteel is de verdere ontwikkeling van de normmethoden lopende binnen CEN/TC 400.

HOOFDSTUK 2. ANALYSEMETHODEN VOOR MESTSTOFFEN EN BODEMVERBETERENDE MIDDELEN

Voor het bepalen van de analysemethode werd een inventarisatie gemaakt van de beschikbare methoden (CMA methode, Europese en Internationale normmethoden) per erkenningsparameter en werd hiervan een korte beschrijving gegeven om alzo de mogelijke verschillen in kaart te brengen.

Er werd getoetst of de parameter relevant is voor de diverse matrixtypes binnen de matrix meststoffen/bodemverbeterende middelen waarbij volgende indeling werd gehanteerd: vaste monsters, pasteuze monsters en vloeibare monsters.

Vervolgens werd een evaluatie van de verschillende analysemethoden uitgevoerd waarbij werd aangegeven welke methode voor een welbepaalde parameter de voorkeur geniet. Maximaal mogelijk werd geopteerd om de nieuwe Horizontal (draft) normmethoden en/of Europese normmethoden voor bodemverbeterende middelen te weerhouden. Telkens werd aangegeven of dit bepaalde consequenties heeft op de bestaande CMA methode (voor compost) naar uitvoering en/of naar het uiteindelijke analyseresultaat.

Het is de bedoeling dat de huidige CMA methoden voor de matrix 'compost' worden verruimd naar de matrix 'meststof-bodemverbeterende middelen', zoals reeds werd toegepast voor CMA/5/B.1 *Monstervoorbehandeling*.

2.1. BEPALING VAN DROGE STOF

Beschikbare methoden:

- CMA/2/IV/1 Vocht
 - o Na voordrogen bij 70°C, monster drogen bij 105°C
- EN13040:2007 Soil improvers and growing media – Sample preparation for chemical and physical tests, determination of dry matter content, moisture content and laboratory compacted bulk density.
 - o Drogen bij $75 \pm 5^\circ\text{C}$, en drogen bij $103 \pm 2^\circ\text{C}$
- EN 12880:2000 Characterization of sludges - Determination of dry residue and water content
 - o Drogen bij $105 \pm 5^\circ\text{C}$ tot constant gewicht
- prEN 15934 Sludge, treated biowaste, soil and waste - Calculation of dry matter by determination of dry residue or water content
 - o Methode A: Drogen bij $105 \pm 3^\circ\text{C}$ tot constant gewicht (max. verschil 0.5% van voorgaande gewicht of 2 mg, afh. wat het grootste is)
 - Restfractie na drogen: min. 0.5 g
 - Droogsysteem: thermostatisch gecontroleerd en in staat om een temperatuur van $105 \pm 3^\circ\text{C}$ te behouden bv. droogoven, infrarood systeem, halogeen lamp
 - Analyse in duplo, gemiddelde bepalen en droge stof berekenen
 - o Methode B: Karl Fisher titratie voor bepaling watergehalte: voor vloeibaar afval en voor monsters die vluchtige componenten bevatten (uitgezonderd H_2O)

Relevantie voor de verschillende matrixtypes:

Matrixtype	Relevantie?
Vast	Ja
Pasteus	Ja
Vloeibaar	Ja
Vloeibaar met DS < 2%	Ja

Bespreking:

- Ongeacht de normmethode wordt steeds gedroogd bij ongeveer 105°C. Bij voorgaande uniformisatie van compendiummethoden (CMA/WAC/BAM/BOC) werd gekozen om standaard als droogtemperatuur 105 ± 5°C voor alle matrices te weerhouden.
- Voordrogen kan/mag uitgevoerd worden afhankelijk van de te analyseren parameter en weerhouden analysemethode

Voorstel:

- Voor alle matrices drogen bij 105 ± 5°C.
- CMA methode actualiseren met opname van de verschillende normmethoden in de referentielijst

2.2. BEPALING VAN ORGANISCHE STOF

Beschikbare methoden:

- CMA/2/IV/3 Organische stof en koolstofgehalte
 - o Verassing bij 550 ± 25°C gedurende minstens 4 uur
- EN 13039:2011 Soil improvers and growing media - Determination of organic matter content and ash
 - o Verassing bij 450 ± 10°C gedurende 6 uur
 - Niet weerhouden binnen WG Bodemverbeterende middelen
- EN 12879:2000 Characterization of sludges - Determination of the loss on ignition of dry mass
 - o Verassing bij 550 ± 25°C tot stabiel gewicht
- DIN 38414/S3, 1985: Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes des Trockenmasse eines Schlammes
 - o Idem EN 12879:2000
- prEN 15935 Sludge, treated biowaste, soil and waste - Determination of loss on ignition
 - o Verassen bij 550 ± 25°C tot constant gewicht (max. verschil 0.5% van voorgaande gewicht of 2 mg, afh. wat het grootste is)
 - o Bij sommige afvalmonsters: trage opwarming (KT° tot 250°C in 50 min., traag opwarmen tot 550°C en min. 2 uur bij 550°C)
 - o Afzonderlijke procedure voor monsters met vluchtige componenten

Relevantie voor de verschillende matrixtypes:

Matrixtype	Relevantie?
Vast	Ja
Pasteus	Ja
Vloeibaar	Ja
Vloeibaar met DS < 2%	Nee

Bespreking:

- Voor de matrixtypes 'vast en pasteus' wordt meestal verast bij $550 \pm 25^\circ\text{C}$ na drogen bij $105 \pm 5^\circ\text{C}$, dit ook cfr prEN 15935 en vergelijkbaar met de CMA methode CMA/2/II/A.2 *Asrest bepaling van vaste stoffen*. Enkel de Europese normmethode EN 13039 voor Bodemverbeterende middelen en groeimedia beschrijft een verassing bij 450°C . Binnen de werkgroep Bodemverbeterende middelen werd reeds besloten om deze laatste methode niet te weerhouden.
- Voor het matrixtype 'vloeibaar met $\text{DS} < 2\%$ ' kan het monster beschouwd worden als een afvalwater en bijgevolg als dusdanig geanalyseerd worden. Echter deze parameter wordt voor dit matrixtype als niet relevant beschouwd.

Voorstel:

- Voor de matrixtypes 'vast en pasteus' verassen bij $550 \pm 25^\circ\text{C}$ na drogen bij $105 \pm 5^\circ\text{C}$, cfr prEN 15935
- Huidige CMA/2/IV/3 aanvullen:
 - o uitbreiden naar matrix bodemverbeterende middelen
 - o beschrijving relevante matrices
 - o toevoegen van trage opwarming cfr prEN 15935

2.3. BEPALING VAN PH

Beschikbare methoden:

- CMA/2/IV/13 Zuurtegraad en totaal zout
 - o Bepaal de volumedichtheid van het analysemonster conform de compendiummethode CMA/2/IV/24.
 - o In een plastic bekertje van 200 ml een gewichtsequivalent van 20 ml vers analysemateriaal brengen en 100 ml water. De suspensie af en toe omroeren en de pH in de waterige oplossing meten na 6 uur.
- EN 13037:2011 Bodemverbeterende middelen en groeimedia – Bepaling van de pH
 - o Extractie van het monster met water bij $22^\circ\text{C} \pm 3,0^\circ\text{C}$ in een extractie verhouding van 1+5 (V/V)
 - Monster < 20 mm: Neem een gewichtsequivalent van 60 ml van het monster en voeg 300 ml water toe, mechanisch schudden 1 uur bij $22^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$.
 - Monster < 40 mm: Neem een gewichtsequivalent van 250 ml van het monster en voeg 1250 ml water toe, mechanisch schudden 1 uur bij $22^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$.
- EN 12176:1998 Characterization of sludge - Determination of pH-value
 - o Voorbereiding van vloeibare slibmonsters: deze monsters hebben meestal een droge stof gehalte < 50 g/kg, en vereisen geen voorbereiding voorafgaandelijk aan de meting.
Opmerking: Indien visueel olie of vet aanwezig is, dient te worden verwijderd door filtratie over een katoenen doek.
 - o Voorbereiding van pasteuze en vaste slibmonsters: weeg een hoeveelheid monster af equivalent aan 5.0 g droge stof en voeg water toe tot een totaal gewicht van 100 ± 1 g. Meng mechanisch voor minstens 15 minuten tot het monster voldoende is gedispergeerd. In sommige gevallen is het nodig om de vaste delen te breken voorafgaandelijk aan het schudden.
- ISO 10523:2008 Water quality - Determination of pH
 - o Meting van pH in water

- prEN 15933 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of pH
 - o Bepaling van pH in een extract van H₂O of CaCl₂ 0.01M
 - o Toepasbaar voor slib, behandeld biowaste of vers en luchtgedroogde bodemonsters
 - o Min. 5 ml monster, extractievloeistof toevoegen met een hoeveelheid die 5 x het volume van de testportie is
 - o Voor behandeld biowaste: min. 60 ml monster en 300 ml H₂O of CaCl₂ 0.01M
 - o Schudden gedurende 60 ± 10 min. met een schudtoestel, 1 à 3 uur stabilisatie, pH meting van bovenstaande vloeistof
 - o Metingen in vloeibaar slib rechtstreeks uitvoeren in de water suspensie (= opmerking in prEN norm)
 - o Monstervoorbehandeling: Voor behandeld bioafval deeltjesgrootte kan variëren tussen 10 mm en 40 mm. Daardoor wordt dit type van monsters gemeten zonder voorbehandeling.

Relevantie voor de verschillende matrixtypes:

Matrixtype	Relevantie?
Vast	Ja
Pasteus	Ja
Vloeibaar	Ja
Vloeibaar met DS < 2%	Ja

Bespreking:

- De methode prEN 15933 is qua uitvoering vergelijkbaar met de methode voor de pH bepaling in bodem en waterbodem (CMA/2/II/A.20, volgens ISO 10390), enkel wordt bij bodem en waterbodem als extractievloeistof 1M KCl gebruikt (bij prEN 15933: extractievloeistof H₂O of CaCl₂ 0.01M).
- In de compostmethode CMA/2/IV/13 wordt de extractie in H₂O uitgevoerd in een 1:5 verhouding monster:water (V:V); echter de duur van de extractie is 6 uur ipv 1 uur bij de Europese normmethoden prEN 15933. Bij de CMA/2/IV/13 wordt de extractie niet uitgevoerd op een schudtafel, enkel af en toe omgeroerd, en wordt de pH na 6 uur gemeten. Bij de prEN 15933 wordt de extractie uitgevoerd met een schudtafel gedurende 1 uur en wordt de pH gemeten na stabilisatie van de suspensie gedurende 1 à 3 uur. Totale extractietijd bedraagt tussen 2 à 5 uur.
- Testen: verschil tussen extractie 6 uur en 1 uur, telkens waterige extractie in een 1:5 monster:H₂O verhouding (V:V).
- Voor de 'vloeibare' matrixtypes (met een geschat DS < 15% cfr indeling in CMA/5/B.1 *Monstervoorbehandeling*) en de 'vloeibare matrixtypes met DS < 2%' kan de analyse rechtstreeks in de water suspensie worden uitgevoerd en dient geen extractie te worden uitgevoerd. De praktische uitvoerbaarheid hiervan dient verder uitgetest te worden.
- De extractie voor de bepaling van pH dient afzonderlijk te worden uitgevoerd van de extractie voor de bepaling van de geleidbaarheid omdat bij de pH bepaling de pH wordt bepaald in de bovenstaande vloeistof, terwijl voor de geleidbaarheid voorafgaandelijk aan de meting een filtratie wordt uitgevoerd. Een optie zou kunnen zijn om na de pH meting een filtratie uit te voeren en op het filtraat de geleidbaarheid te meten. Mogelijke problemen die hierbij kunnen optreden:

- o Bij de pH metingen kan er contaminatie van het monster optreden door KCl leakage uit de electrode. Echter voor digestaat monsters kan dit verwaarloosbaar zijn t.o.v. het effectieve gehalte.
- o Indien de filtratie van het monster wordt uitgevoerd na de pH meting, wordt de extractietijd van 1 uur niet meer gerespecteerd en kan deze oplopen tot 3 à 5 uur. Gezien naast de geleidbaarheid ook ammonium en nitraat op het waterige extract wordt gemeten, strekt deze werkwijze niet tot aanbeveling.

Voorstel:

- Het aanpassen van de huidige CMA/2/IV/13 methode cfr prEN 15933 strekt tot aanbeveling en is qua uitvoering ook vergelijkbaar met de pH meting in bodem (enkel verschil in extractiemedium).
- Voor alle matrixtypes 'vast en pasteus' kan de methode cfr prEN 15933 worden uitgevoerd i.e. extractie met water in 1:5 verhouding (volume fracties), 1 uur mechanisch schudden, pH bepaling van de bovenstaande vloeistof → vergelijkbaarheid in analyseresultaten met de huidige CMA methode dient geëvalueerd te worden.
- Voor het matrixtype 'vloeibaar' en 'vloeibaar met DS < 2%' kan ook rechtstreeks in de waterige oplossing cfr ISO 10523 (CMA/2/I/A.1) gemeten worden (is ook als dusdanig beschreven in prEN 15933) → verificatie van praktische uitvoerbaarheid met een aantal vergelijkende testen

2.4. BEPALING VAN GELEIDBAARHEID

Beschikbare methoden:

- CMA/2/IV/13 Zuurtegraad en totaal zout
 - o Bepaal de volumedichtheid van het analysemonster conform de compendiummethode CMA/2/IV/24.
 - o Analyse in waterig extract (ratio 1:5) cfr CMA/2/IV/6
 - Gewichtsequivalent van 50 ml vers monster + 250 ml H₂O, 1 uur mechanisch schudden, filtratie
 - o Geleidbaarheid bij 25°C
- EN 13038:2011 Bodemverbeterende middelen en groeimiddelen – Bepaling van de elektrische geleidbaarheid.
 - o < 20 mm: gewichtsequivalent van 60 ml vers monster + 300 ml H₂O, 1 uur mechanisch schudden bij 22 ± 3°C, filtratie
 - o < 40 mm: gewichtsequivalent van 250 ml vers monster + 1250 ml H₂O, 1 uur mechanisch schudden bij 22 ± 3°C, filtratie
 - o Geleidbaarheid bij 25°C
- prEN 15937 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of specific electrical conductivity
 - o 20 g vers monster (slib of bodem) + 100 ml H₂O bij een temperatuur van 25 ± 1°C. (voor behandeld bioafval kan het gewicht verschillen, steeds 1:5 verhouding monster: water)
 - o 30 min mechanische schudden, filtreren
 - o Methode niet toepasbaar voor vloeibaar slib, meting onmiddellijk in vloeibare slib suspensie
 - o Geleidbaarheid bij 25°C

Relevantie voor de verschillende matrixtypes:

Matrixtype	Relevantie?
Vast	Ja
Pasteus	Ja
Vloeibaar	Ja
Vloeibaar met DS < 2%	Ja

Bespreking:

- Bij de verschillende normmethoden wordt voor de bepaling van de geleidbaarheid steeds een extractieverhouding van 1:5 monster:water gehanteerd, alleen de hoeveelheid monster kan verschillen. Bij CMA methode en EN 13038 wordt gewerkt met volumefracties, terwijl bij prEN 15937 wordt gewerkt met een massa:volume verhouding monster: water.
- Bij de Horizontal normmethode prEN 15937 wordt slecht 30 minuten geëxtraheerd, terwijl dit bij de andere methoden 1 uur bedraagt. De extractie van 1 uur geniet de voorkeur omdat dit aansluit bij de andere extractie voor oa. pH, nitraat en ammonium,...
- De extractie voor de bepaling van de geleidbaarheid (1:5 ratio monster:water, 1 uur schudden) is vergelijkbaar met deze voor de bepaling van pH. Echter bij de bepaling van de pH wordt de pH gemeten in de bovenstaande oplossing, terwijl de geleidbaarheid (en nitraat/ammonium) wordt bepaald in het filtraat. Eventueel kan na de pH bepaling het monster gefiltreerd worden, niettegenstaande dient dan vermeden te worden dat er contaminatie optreedt. Zie bijkomende duiding in 2.3.

Voorstel:

- Voor de matrixtypes 'vast en pasteus' kan de huidige extractiemethode cfr CMA/2/IV/13 en EN 13038 met water in 1:5 verhouding (V:V), 1 uur mechanisch schudden en filtratie behouden blijven.
- Voor het matrixtype 'vloeibaar' en 'vloeibaar met DS < 2%': rechtstreeks in de waterige oplossing cfr CMA/2/I/A.2 → verificatie van praktische uitvoerbaarheid met een aantal vergelijkende testen.

2.5. BEPALING VAN ZWARE METALEN EN FOSFOR, CALCIUM, MAGNESIUM, KALIUM (NUTRIËNTEN)

Beschikbare methoden:

- CMA/2/IV/6 Bereiden van extracten
 - o Voor metalen en P, excl. Hg: Verassing bij $450 \pm 10^\circ\text{C}$ van 2 g gedroogd en gemalen materiaal, digestie met HNO_3 bij $90 \pm 10^\circ\text{C}$ gedurende ongeveer 30 minuten
 - o Voor Hg: Refluxdigestie van 1 g gedroogd en gemalen materiaal, digestie met 4 ml HNO_3 , 3 ml H_2SO_4 en 2 x 2 ml H_2O_2 .
 - o Voor metalen, P, incl. Hg: Refluxdigestie van 2 g gedroogd en gemalen materiaal, digestie met 7 ml HNO_3 en 21 ml HCl, 2 uur refluxen (volgens EN 13650)
- CMA/2/IV/14 Totaal en extraheerbaar fosfor
 - o Beschrijving van de analysemethode, revisie nodig
- CMA/2/IV/15 Totaal en extraheerbaar kalium
 - o Beschrijving van de analysemethode, revisie nodig
- CMA/2/IV/16 Totaal en extraheerbaar calcium
 - o Beschrijving van de analysemethode, revisie nodig
- CMA/2/IV/17 Totaal en extraheerbaar magnesium
 - o Beschrijving van de analysemethode, revisie nodig

- CMA/2/IV/19 Zware metalen
 - o Beschrijving van de analysemethode, revisie nodig
- CMA/2/IV/20 Kwik
 - o Beschrijving van de analysemethode, revisie nodig
- NBN EN 13650:2001 Bodemverbeterende middelen en groeimiddelen – Extractie van in koningswater oplosbare elementen.
 - o Refluxdigestie van 1 à 3 g gedroogd en gemalen materiaal, digestie met 7 ml HNO₃ en 21 ml HCl, 16 uur laten staan, 2 uur refluxen
- EN 13346:2000 Characterization of sludges - Determination of trace elements and phosphorus - Aqua regia extraction methods
- EN 14672:2005 Characterization of sludges - Determination of total phosphorus
- prEN 16173 Sludge, treated biowaste and soil - Digestion of nitric acid soluble fractions of elements
- prEN 16174 Sludge, treated biowaste and soil - Digestion of aqua regia soluble fractions of elements
 - o Methode A: Thermische verwarming onder refluxcondities
 - Koken onder reflux gedurende 2 uur
 - o Methode B: Microgolf verwarming met power control
 - Microgolf destructie voor 20 minuten in een gesloten bom
 - o Methode C: Microgolf verwarming met temperatuurscontrole bij 175 ± 5°C
- prEN 16170 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of trace elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)
- prEN 16171 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of trace elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)
- prEN/TS 16188 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of elements in aqua regia and nitric acid digests - Flame atomic absorption spectrometry method (FAAS)
- prEN 16172 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of trace elements in aqua regia and nitric acid digests - Graphite furnace atomic absorption spectrometry method (GFAAS)
- prEN 16175-1 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of mercury in aqua regia and nitric acid digests - Part 1: Cold vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS)
- prEN 16175-2 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of mercury in aqua regia and nitric acid digests - Part 2: Cold vapour atomic fluorescence spectrometry (CVAFS)

Relevantie voor de verschillende matrixtypes:

Matrixtype	Relevantie?
Vast	Ja
Pasteus	Ja
Vloeibaar	Ja
Vloeibaar met DS < 2%	Ja

Bespreking:

- Tijdens overleg met OVAM/VLACO werd aangegeven dat de extraheerbare fractie van de nutriënten weinig meerwaarde leveren en dat voornamelijk de totaal gehalten van deze nutriënten van belang zijn. Bijgevolg zullen de CMA methoden enkel nog een procedure voor het meten van de totaalgehalten beschrijven.
- Voor toetsing aan de wetgeving werd door VLACO aangegeven dat de nutriënt gehalten bij voorkeur worden uitgedrukt in hun oxidevorm en dit op vers materiaal. In het CMA zullen

volgende eenheden worden opgenomen: % P_2O_5 op vers materiaal, % K_2O op vers materiaal, % CaO op vers materiaal en % MgO op vers materiaal.

- Voor de analyse van de 'vaste en pasteuze' matrixtypes dient het monster gedroogd te worden en verijnd te worden tot < 1 mm (cfr huidige methodiek voor compost). Voor de matrixtypes 'vloeibaar' en 'vloeibaar met DS < 2%' kan het monster als dusdanig geanalyseerd worden.

Voorstel:

- Deconstructie cfr huidige CMA/2/IV/6 met referentie naar prEN 16174
- Voor wat betreft de nutriënten P, K, Ca en Mg worden enkel de totaal gehalten nog weerhouden en niet de extraheerbare fracties.
- Voor de analyse van de 'vaste en pasteuze' matrixtypes dient het monster gedroogd te worden en verijnd te worden tot < 1 mm (cfr huidige methodiek voor compost). Voor het matrixtype 'vloeibaar' en 'vloeibaar met DS < 2%' kan het monster als dusdanig geanalyseerd worden.
- Actualisatie CMA/2/IV/14, CMA/2/IV/15, CMA/2/IV/16, CMA/2/IV/17, CMA/2/IV/19 en CMA/2/IV/20 is nodig: inhoud komt te vervallen en er zal een verwijzing worden opgenomen naar de overeenkomstige CMA methoden beschreven in CMA/2/I/B.
- Eenheid van rapportering van de nutriënten dient aangepast te worden in CMA (% P_2O_5 op vers materiaal, % K_2O op vers materiaal, % CaO op vers materiaal en % MgO op vers materiaal)

2.6. BEPALING VAN AMMONIUM EN NITRAAT

Beschikbare methoden:

- CMA/2/IV/6 Bereiden van extracten
 - o Bepaal de volumedichtheid van het analysemonster conform de compendiummethode CMA/2/IV/24.
 - o Analyse in waterig extract (ratio 1:5) cfr CMA/2/IV/6
 - o Gewichtsequivalent van 50 ml vers monster + 250 ml H_2O , 1 uur mechanisch schudden, filtratie
- CMA/2/IV/7 Ammonium- nitraatstikstof
 - o Overzicht van de verschillende analysemethoden en beschrijving methode voor de bepaling van ammonium en nitraat door stoomdestillatie
- NBN EN 13652:2001 Bodemverbeterende middelen en groeimiddelen – Extractie van in water oplosbare voedingsstoffen en elementen.
 - o < 20 mm: gewichtsequivalent van 60 ml vers monster + 300 ml H_2O , 1 uur mechanisch schudden bij $22 \pm 3^\circ C$, filtratie
 - o < 40 mm: gewichtsequivalent van 250 ml vers monster + 1250 ml H_2O , 1 uur mechanisch schudden bij $22 \pm 3^\circ C$, filtratie
 - o Analysemethoden voor ammonium en nitraat
- FprCEN/TS 16177 Sludge, treated biowaste and soil - Extraction for the determination of extractable ammonia, nitrate and nitrite
 - o Gehomogeniseerd vers monster overeenkomstig met 1 tot 10 g droog monster
 - o Extractie met 1M KCl in een massa (gedroogd monster)/volume (1M KCl) verhouding van 1:5 voor veldvochtige bodem (< 10 mm); m/V verhouding van 1:10 voor droge bodems (< 2 mm) en m/V verhouding van 1:20 tot 1:80 voor behandeld bioafval, slib of 'sludge amended soils'

- o Extractie 1 uur op schudtafel bij kamertemperatuur, filtratie
- o Ammonium en/of nitraat bepaling

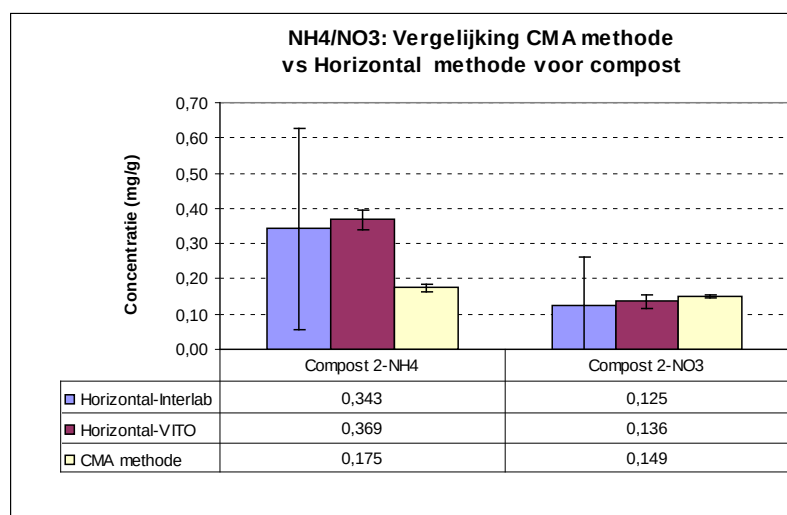
Relevantie voor de verschillende matrixtypes:

Matrixtype	Relevantie?
Vast	Ja
Pasteus	Ja
Vloeibaar	Ja
Vloeibaar met DS < 2%	Ja

Bespreking:

- CMA methode en normmethoden van bodemverbeterende middelen en groeimmedia passen éézelfde waterige extractie toe als voor de geleidbaarheid.
- De Horizontal (draft) normmethode voert een extractie uit in 1 M KCl en niet in water zoals tot op heden werd toegepast. Bovendien wordt de extractie niet uitgevoerd op volume:volume basis, maar op m(droog): volume ratio waarbij gewerkt wordt met variabele ratio's i.f.v. van de matrix. Het ammonium en nitraat gehalte wordt gemeten in het filtraat.
 - o Opmerking: In het BAM compendium wordt momenteel voor de bepaling van ammonium in vaste dierlijke mest de vaste mest gedroogd met wijnsteenzuur en geëxtraheerd met 1M KCl. Van het monster wordt 5 g, gedroogd met wijnsteenzuur, geëxtraheerd met 50 ml 1M KCl (dus 1:10 m/V verhouding) gedurende 30 minuten, gevolgd door centrifugatie of filtratie.
Voor vloeibare dierlijke mest wordt rechtstreeks op het monster een stoomdestillatie toegepast of 5 g monster wordt verdund met water in een verhouding van 1/100 (m/V).

In voorgaand onderzoek uitgevoerd op compostmonsters werd aangetoond dat voor ammonium significante verschillen werden bekomen bij toepassing van KCl extractie (hogere meetwaarden) in vergelijking met een waterige uitloging³. Bij nitraat daarentegen werden geen beduidende verschillen bekomen (Figuur 2). Tijdens de inventarisatiestudie van Horizontal werd reeds aangegeven dat voor de bepaling van nitraat een waterige extractie zou volstaan omdat nitraten niet gebonden zijn aan de matrix en gewoonlijk gemakkelijk oplosbare zouten vormen. Ammonium daarentegen kan in gebonden vorm voorkomen. Om ammonium maximaal uit te wisselen is als extractieoplossing een zoutoplossing (zoals KCl) aan te bevelen. Bijgevolg werd in de Horizontal ontwerp methode gekozen voor een extractie met KCl waarbij tegelijkertijd nitraat kan bepaald worden. De bekomen vergelijkende resultaten bevestigen deze bevindingen.



Figuur 2: Vergelijkende analyses voor NH₄ en NO₃ in functie van uitloogvloeistof

Legende

Horizontal – Interlab : gemiddelde van de interlaboratorium ringtestresultaten van Horizontal

Horizontal – VITO: gemiddelde van de door VITO gerapporteerde resultaten aan Horizontal

CMA methode: gemiddelde van VITO resultaten volgens CMA/2/IV/6

Foutvlag: 2 maal de reproduceerbaarheid standaard deviatie

Voorstel:

- Voor de matrixtypes 'vast en pasteus': keuze van extractievloeistof dient bepaald te worden: H₂O behouden of overstappen op 1 M KCl
- Voor de matrixtypes 'vloeibaar' en 'vloeibaar met DS < 2%' kan het monster als dusdanig geanalyseerd worden.
- De voorbehandeling van het monster dient ook geëvalueerd te worden (vers – wijnsteenzuur gedroogd).
- Verschillende testen zullen worden uitgevoerd om bovenstaande factoren te verifiëren naar praktische haalbaarheid.

2.7. BEPALING VAN TOTAAL N

Beschikbare methoden:

- CMA/2/IV/4 Totale stikstof
 - o Referentie: NBN EN 13654-1
 - o 0.2 tot 1 g voorgedroogd (bij 70°C) monster
 - o 10 ml zwavelzuur/salicylzuurmengsel + katalysator (K₂SO₄ en CuSO₄) + 0.5g thiosulfaat
 - o Verwarmen tot heldere vloeistof, temperatuur mag 400°C niet overschrijden
 - o Destillatie en titratie of andere analysetechniek voor bepaling van ammonium
 - o Bepaling volgens Dumas methode (NBN EN 13654-2) of Kjeldahl-N+NO₃+NO₂ is ook opgenomen in CMA

- NBN EN 13654-1 (2001): Bodemverbeterende middelen en groeimedia-bepaling van stikstof – deel 1: gewijzigde Kjeldahl-methode.
 - o 0.2 tot 1 g droog monster, Voeg 4 ml zwavelzuur/salicylzuurmengsel toe + katalysator (K_2SO_4 en $CuSO_4$)
 - o Verwarmen tot heldere vloeistof, temperatuur mag $400^\circ C$ niet overschrijden
 - o Destillatie en titratie of andere analysetechniek voor bepaling van ammonium
 - o Bij analyse van nat monster wordt 20 g monster (< 5 mm) genomen, hoeveelheden aangepast
- NBN EN 13654-2 (2001): Bodemverbeterende middelen en groeimedia-bepaling van stikstof – deel 2: Dumas-methode.
 - o Verbranding bij minstens $900^\circ C$ onder O_2 -atmosfeer van een gedroogd en gemalen monster
 - o Monstervoorbehandeling: Verliezen van stikstof kunnen optreden in basische condities en voornamelijk wanneer deze monsters worden gedroogd. Indien monsters een gehalte hebben > 500 mg/l NH_4 -N, analyseer dan het verse monsters volgens EN 13654-1.
- prEN 16168 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of total nitrogen using dry combustion method
 - o Verbranding bij minstens $850^\circ C$ onder O_2 -atmosfeer, detectie met thermische conductometry of een andere detector (Dumas methode)
 - o Hoeveelheid monster is afh. van het verwachte totaal N-gehalte en de grootte van het kroesje.
 - o Monstervoorbehandeling: Droog- of maalproces kan leiden tot verlies van NH_4 -N en NO_3 -N. Langdurig drogen bij $40^\circ C$ of bij kamertemperatuur kan leiden tot stikstofverliezen te wijten aan microbiële activiteit in het monster.
 - o Indien nodig, kunnen vochtige monsters worden geanalyseerd. Deze moeten homogeen zijn en spatten tijdens het verbrandingsproces moeten vermeden worden.
- prEN 16169 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of Kjeldahl nitrogen
 - o 0.2 tot 1 g droog monster, of nat monster overeenkomstig met droog monster
 - o Semi-micro of macro methode
 - o Voeg 10 ml H_2SO_4 toe (volume afh. van afmeting kolf) + katalysator (mengsel 10:1:1 K_2SO_4 : $CuSO_4$: TiO_2)
 - o Verwarmen tot bruine kleur is verdwenen, bijkomend 60 minuten verwarmen; temperatuur mag $400^\circ C$ niet overschrijden
 - o Destillatie en titratie of andere analysetechniek voor bepaling van ammonium

Relevantie voor de verschillende matrixtypes:

Matrixtype	Relevantie?
Vast	Ja
Pasteus	Ja
Vloeibaar	Ja
Vloeibaar met DS $< 2\%$	Ja

Bespreking:

Bij de bepaling van totaal N is de **monstervoorbehandeling** een belangrijke stap in het analyseproces. Momenteel worden de compostmonsters voor de bepaling van totaal N gedroogd bij $70^\circ C$ en vervolgens verijnd tot < 1 mm. Echter wanneer monsters ammonium bevatten, kan

tijdens het drogen vervluchtiging hiervan optreden wat kan leiden tot onderschatting van het totaal N gehalte.

Indien wordt geopteerd om de analyse direct op het verse monster uit te voeren, is het praktisch moeilijk haalbaar om het monster te verfijnen tot < 1 mm.

In overleg dienen de nodige afspraken gemaakt te worden i.v.m. de toe te passen monstervoorbehandelingsprocedure.

De analytische bepaling van totaal N kan volgens verschillende methoden worden uitgevoerd i.e.:

- o Droge verbrandingsmethode (Dumas methode)
- o Gewijzigde Kjeldahl-methode: digestie met zwavelzuur/salicylzuur mengsel en katalysator

Bij toepassing van de **Dumas methode** wordt meestal een gedroogd en gemalen monster genomen omwille van homogeniteit. Bij analyse van verse monsters is het belangrijk een representatieve testportie te nemen.

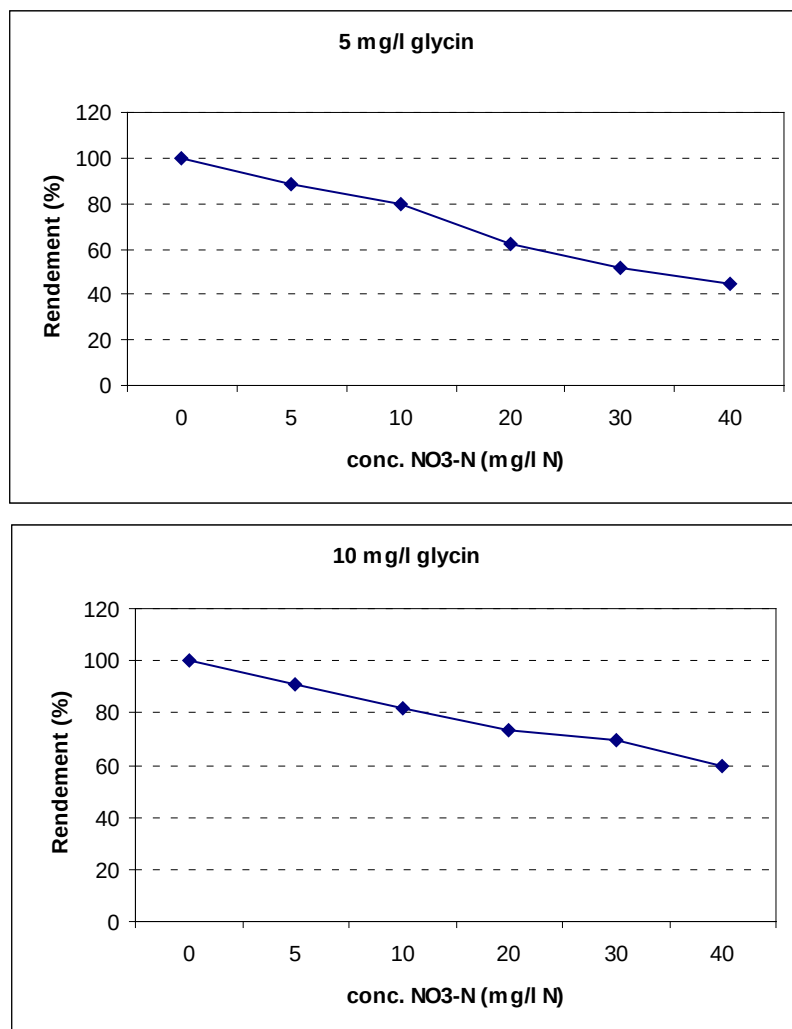
Gewijzigde Kjeldahl-methode is toepasbaar op alle type monsters: vast, pasteus, vloeibaar. Momenteel wordt het compostmonster voorgedroogd bij 70°C. Echter bij digestieanalyses kan het gehalte aan ammonium hoog zijn en kunnen er verliezen optreden bij voordrogen.

In het BAM compendium wordt bij vloeibare dierlijke mest een representatief monster genomen na mixen en wordt totaal N op het verse monster bepaald. Er wordt van uitgegaan dat verse vloeibare dierlijke mest geen nitraat of nitriet bevat. De bepaling van totale stikstof bij verse vloeibare dierlijke mest beperkt zich dus tot Kjeldahl stikstof (NEN 7437:1998 *Dierlijke mest en mestproducten - Bepaling van het gehalte aan totaal stikstof*, mits enkele wijzigingen^b). Wanneer de analyse uitgevoerd wordt op andere mestproducten dan verse mest, dan mag er niet vanuit gegaan worden dat die producten geen nitraat of nitriet bevatten. In dat geval moet voor de bepaling van totale stikstof de niet-gemodificeerde methode voor de bepaling van totale N toegepast worden volgens NEN 7437:1998. De totale N mag eveneens bepaald worden uit de som van de Kjeldahl stikstof en de afzonderlijk bepaalde nitraat- en nitrietstikstof.

In het BAM compendium wordt bij vaste dierlijke mest de monsters mechanisch verkleind tot < 1 cm en wordt voor de bepaling van ammonium en totaal N aan een deelmonster wijnsteenzuur toegevoegd om ammoniumvervluchtiging tegen te gaan. De bepaling verloopt vergelijkbaar met deze van vloeibare dierlijke mest.

Bij een voorgaande VITO studie⁴ werd reeds vastgesteld dat bij de bepaling van Kjeldahl-N nitraat kan storen. In ISO 5663 *Water quality - Determination of Kjeldahl nitrogen - Method after mineralization with selenium* is dit eveneens beschreven. Tijdens de VITO studie werd op een aantal waterige matrices deze invloed onderzocht. In het VITO laboratorium werden een aantal analyses uitgevoerd waarbij aan een aantal standaarden van resp. 5 en 10 mg/l glycine een stijgende concentratie aan nitraat (Range: 0- 40 mg NO₃-N/l) werd toegevoegd. De bekomen resultaten zijn afgebeeld in Figuur 3.

^b NEN 7437:1998 beschrijft de bepaling van totaal N volgens een destructie met H₂SO₄/salicylzuur gevolgd door een titrimetrische bepaling. Bij verse dierlijke mest wordt ervan uitgegaan dat geen nitraat en nitriet aanwezig is en dat de bepaling van het totaal N gehalte kan beperkt worden tot de bepaling van Kjeldahl-N (bijgevolg: NEN 7437 mits wijzigingen).



Figuur 3: Invloed van NO₃-N op Kjeldahl bepaling

Uit de resultaten kan afgeleid worden dat de aanwezigheid van nitraat resulteert in een significante onderschatting van de Kjeldahl-N. Bij toevoeging van 5 mg NO₃-N/l aan 5 en 10 mg/l glycine daalt het rendement tot 90%. Bij aanwezigheid van 40 mg NO₃-N/l daalt het rendement tot resp. 40% en 60%.

Tot op heden werd de bepaling van totaal N steeds uitgevoerd op het vaste monster. Bij evaluatie van de inzetbaarheid van nieuwe, snelle en geautomatiseerde alternatieve technieken zijn er mogelijkheden om deze analyses ook uit te voeren op suspensies vertrekkende vanuit het vast monster. Hierbij wordt bv. ± 0.2 g monster afgewogen en opgelost in 200 ml water, de suspensie wordt intens gemixt met een mixer met hoog toerental. Al roerend wordt een testportie genomen voor analyse. Momenteel wordt deze methodiek (testportie nemen van suspensie) op Europees niveau uitgetest voor de bepaling van de parameter TOC/NPOC in bodem- en afvalmonsters.

Deze methodiek kan mogelijks ook getransfereerd worden om stikstof te bepalen in een suspensie. Als analysetechniek kunnen aansluitend dan meer geautomatiseerde technieken ingezet worden zoals:

- o De **chemiluminescentietechniek** cfr ISO/TR 11905-2:1997. Deze methode beschrijft de bepaling van het stikstofgehalte onder de vorm van vrije ammonium, ammonium, nitriet,

nitraat en organische stikstofverbindingen die door oxidatie worden omgezet naar stikstofdioxide. De bepaling wordt uitgevoerd met een chemiluminescentie detector. Opgelost stikstofgas wordt niet bepaald met deze methode. Oxidatie wordt uitgevoerd door verbranding van de N-verbindingen in een zuurstofatmosfeer bij 1000°C tot stikstofoxide. Reactie met ozon resulteert in elektronisch geëxciteerde stikstofdioxide waarvan de stikstof concentratie bepaald wordt door chemiluminescentie.

- o De **doorstroomanalysemethode** (CFA en FIA) cfr ISO 29441:2010. Deze methode beschrijft een methode voor de bepaling van totaal stikstof na inline UV digestie in verschillende types water.

Voorstel:

- Voor de bepaling van de totale N zijn nog verschillende opties mogelijk en deze dienen geëvalueerd te worden (monstervoorbehandeling, analysemethoden, uniformiteit met BAM,...)
- In overleg dienen de nodige afspraken gemaakt worden ivm de voorbehandeling (i.e. drogen ja/nee, verfijnen tot ...)
- De gewijzigde Kjeldahl-N methode kan toegepast worden op alle matrixtypes. Belangrijk hierbij is om afspraken te maken ivm met de uit te voeren monstervoorbehandeling (al dan niet drogen, malen,...)
- De Dumas methode kan toegepast worden, ook hier speelt de monstervoorbehandeling een cruciale rol gezien de intake hoeveelheid veelal beperkt is.
- Naar evaluatie van nieuwe technologieën is het zeker aan te bevelen om de suspensiemethode te evalueren. Door het uitvoeren van een beperkte monstervoorbehandeling (intens mixen van de suspensie) is het mogelijk om analysetoestellen te gebruiken die eveneens inzetbaar zijn voor het uitvoeren van wateranalyses en bovendien automatiseerbaar zijn wat de snelheid van de analyse en de uiteindelijke kostprijs van de analyse ten goede komt.

2.8. BEPALING VAN ONZUIVERHEDEN > 2 MM EN STEENTJES > 5 MM

Beschikbare methoden:

- CMA/2/IV/11 Gehalte aan steentjes en graad van verontreiniging
 - o De verse compost wordt luchtdroog (1000 g, drogen bij 70°C) gemaakt en manueel gezeefd op een zeef van 5 mm en 2 mm. In de zeefrest van 5 mm worden alle steentjes met een pincet eruit geselecteerd, gereinigd en gewogen. In de resterende zeefrest van 5 mm en deze van 2 mm worden de 3 deelfracties van de onzuiverheden (glas, metaal en kunststof) met een pincet eruit geselecteerd, gereinigd en gewogen. Het gehalte aan steentjes groter dan 5 mm en het gehalte aan onzuiverheden groter dan 2 mm worden gerapporteerd.
- FprCEN/TS 16202 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of impurities and stones
 - o In functie van de grofheid van de materiaal is de testportie variabel bv. tot 100 mm – 7.5 l materiaal; tot 40 mm – 3 l materiaal; tot 25 mm – 1.5 l materiaal en tot 12 mm – 1 l materiaal
 - o Materiaal drogen gedurende minstens 16 uur bij $80 \pm 3^\circ\text{C}$
 - o Zeven over 2 mm, fractie < 2 mm verwijderen
 - o Directe analyse zonder wassen; indien deeltjes klitten aan onzuiverheden wassen met water of bleekmiddel

- o Zeven over 5 mm en stenen selecteren en wegen
- o Zeven over 2 mm en selecteren in glas, metaal, plastics en andere materialen, fracties worden afzonderlijk gerapporteerd

Relevantie voor de verschillende matrixtypes:

Matrixtype	Relevantie?
Vast	Ja
Pasteus	Ja
Vloeibaar	Ja
Vloeibaar met DS < 2%	Nee

Voorstel:

- CMA methode sluit aan bij de directe analyse zonder wassen van de Europese normmethode prEN 16202.
- Huidige CMA methode behouden met referentie naar Europese normmethode prEN 16202.

2.9. BEPALING VAN DE RIJPHEIDSGRAAD

Beschikbare methoden:

- CMA/2/IV/22 Rijpheidsgraad
 - o De test maakt gebruik van een Dewarvat waarin het compostmonster bij een optimaal, gestandaardiseerd vochtgehalte wordt geïncubeerd. Naarmate het monster minder uitgerijpt is (hogere microbiële activiteit en/of meer beschikbare voedingsstoffen) zal de temperatuur in het Dewarvat hoger oplopen. De rijpheid wordt hierbij afgeleid uit de maximale temperatuur die tijdens de incubatie wordt geregistreerd.
- EN 16087-2:2011 Soil improvers and growing media – Determination of aerobic biological activity – self heating test for compost
 - o Vergelijkbaar met CMA methode

Beide methoden zijn vergelijkbaar. Tijdens Werkgroep Bodemverbeterende middelen partim Anorganische Analyses werd reeds beslist om na officiële goedkeuring van de Europese normmethode de CMA methode CMA/2/IV/22 aan te passen en te verwijzen naar de Europese normmethode.

Relevantie voor de verschillende matrixtypes:

Matrixtype	Relevantie?
Vast	Ja, enkel geschikt voor compost/gedroogd digestaat
Pasteus	Nee
Vloeibaar	Nee
Vloeibaar met DS < 2%	Nee

Voorstel:

- CMA methode cfr EN 16087-2:2011, CMA methode wordt aangepast.
- Toepassingsgebied beperken tot matrixtype Compost (GFT en groencompost) en gedroogd digestaat (OBA meststof).

2.10. BEPALING VAN DE ZUURSTOFCONSUMPTIE**Beschikbare methoden:**

- CMA/2/IV/25 Stabiliteit met gesloten respirometer
- EN 16087-1:2011 Soil improvers and growing media – Determination of aerobic biological activity – Oxygen uptake rate (OUR)

Beide methoden zijn naar uitvoering verschillend. Tijdens Werkgroep Bodemverbeterende middelen partim Anorganische Analyses werd reeds beslist om de Europese normmethode niet te weerhouden. Er werd aangegeven dat de Europese methode EN 16087-1 bedoeld is om de stabiliteit van producten te testen die al stabiel zijn en dit om na te gaan of er toch nog activiteit is (groeimedia zoals potgrond), terwijl de CMA methode bedoeld is om voor bodemverbeterende middelen (bv. compost) na te gaan of ze meer of minder rijp zijn. Beide methodes hebben een andere finaliteit.

Voor de toepassing van de methode kan gerefereerd worden naar volgend onderzoeksrapport: Vito rapport 2008/MIM/R/016 *Proefronde stabiliteitsbepaling compost met respirometrische methode*, C. Vanhoof, J. De Wit en K. Tirez. Specifiek voor de digestaat analyses werd in het besluit van deze studie het volgende opgenomen:

Analyse van digestaten. In deze studie was het niet de intentie om de methode uit te werken voor digestaten. Echter gezien de groeiende vraag naar digestaat analyses, werd in de 2^{de} proefronde reeds een digestaat monster mee geanalyseerd om een beeld te krijgen van de toepasbaarheid van de respiratieproef. De resultaten toonden dat voor het analyseren van digestaatmonsters de procedure verder dient geoptimaliseerd te worden. Verhoging van de monsterhoeveelheid is gewenst om een groter drukverschil te bekomen. Met de huidige procedure is dit niet mogelijk omdat de pH van de oplossing te hoog oploopt. Bijsturing van bv. de buffer met een hoger bufferend vermogen is gewenst.

Relevantie voor de verschillende matrixtypes:

Matrixtype	Relevantie?
Vast	Ja
Pasteus	Ja
Vloeibaar	Ja
Vloeibaar met DS < 2%	Ja

Uit overleg met OWS kan afgeleid worden dat de methode toepasbaar is voor de analyse van digestaten, maar dat in functie van de activiteit van het materiaal de hoeveelheid monster dient aangepast te worden. Bij een hogere activiteit (hoger ammonium gehalte) dient minder monster te worden genomen voor het uitvoeren van de proef. Bij het opstarten van de proef is het wenselijk om de pH na toevoegen van het mineraal medium bij te stellen tot $\pm$ pH 7 à 7.5 zodat de pH waarde

na 5 dagen gesitueerd is tussen pH 5.8 – 8.2. Een zekere mate van expertise is noodzakelijk om deze analyses te kunnen uitvoeren.

2.11. BEPALING VAN KIEMKRACHTIGE ZADEN

Beschikbare methoden:

- CMA/2/IV/10 Kiemkrachtige zaden
- Praktijkonderzoek naar de landbouwkundige meerwaarde van vergiste mest boven onvergiste mest, M. Melai, T. Verstraten en P. van de Weijer, 's-Hertogenbosch, april 2004 (www.novem.nl).

In augustus 2007 werd de CMA methode reeds geactualiseerd met het oog op uitvoering van digestaat analyses. Voor de beschrijving van de procedure voor digestaten werd de methode zoals beschreven door Melai *et al.* gebruikt. Volgende procedures zijn momenteel in CMA/2/IV/10 opgenomen:

Toepassingsgebied bodemverbeterende middelen en groeimedia (oa. compost)

500 ml vers analysemateriaal wordt gemengd met 2000 ml witveen, vochtig gemaakt en als een laag van 2 tot 3 cm in een platte schaal gebracht. Deze schaal wordt in een ruimte geplaatst waar de relatieve vochtigheid nagenoeg 100% bedraagt en bij een temperatuur van 21°C.

Gedurende 2 tot 3 weken wordt de opkomst van eventuele kiemkrachtige zaden gecontroleerd. Als controle wordt steeds witveen in deze test meegenomen.

Toepassingsgebied digestaat (criteria droge stofgehalte normaal tussen 6 en 20 %)

Ten behoeve van het onderzoek op kiemkrachtige zaden wordt gebruik gemaakt van plastic bakken van ongeveer 20 op 50 cm (liefst voorzien van een passend deksel).

Op de bodem van de bak wordt een papier gespreid om een te snelle afvoer van het water te voorkomen.

Hierboven wordt een laag van ongeveer 5 cm grof zand gespreid.

Op de zandlaag wordt vervolgens 500 ml te onderzoeken vers digestaat aangebracht.

De schaal wordt in een ruimte geplaatst met een vrij constant klimaat bij een temperatuur van 21°C en onder voldoende natuurlijk licht.

Gedurende de proef kan extra bevochtiging nodig zijn.

Gedurende 2 tot 3 weken wordt de opkomst van eventuele kiemkrachtige zaden gecontroleerd.

Bij elke monsterreeks wordt een blancobepaling uitgevoerd waarbij geen monster wordt gespreid op het zand.

Relevantie voor de verschillende matrixtypes:

Matrixtype	Relevantie?
Vast	Ja
Pasteus	Ja
Vloeibaar	Ja
Vloeibaar met DS < 2%	Nee

Bespreking:

- Momenteel wordt bij de vergisters na de vergisting een pasteurisatie uitgevoerd waardoor alle kiemen worden gedood. Niettegenstaande kan deze parameter wel relevant zijn bij vergisting van plantaardige stromen.

Voorstel:

- CMA methode behouden, niet van toepassing voor matrixtype 'vloeibare met DS < 2%'.

2.12. BEPALING VAN FYTOTOXICITEIT

Beschikbare methoden:

- CMA/2/IV/12 Fytotoxiciteit
 - o De aanwezigheid van fytotoxische of kiemremmende bestanddelen in vers analysemateriaal wordt aangetoond met een kiemproef. De kiemkracht van tuinkers (*Lepidium sativum* L.) wordt onder gestandaardiseerde omstandigheden bepaald in een substraat, bestaande uit vers analysemateriaal verdund met zand. Ten einde het zouteffect te minimaliseren, wordt de verdunning uitgevoerd in functie van de gemeten zoutconcentratie. De kiemkracht wordt vergeleken met de waarde bekomen in een referentiesubstraat (zuiver zand). De fytotoxiciteit wordt uitgedrukt als de procentuele kiemremming, relatief t.o.v. het referentiesubstraat.

Relevantie voor de verschillende matrixtypes:

Matrixtype	Relevantie?
Vast	Ja, enkel van toepassing voor groen- en GFT compost
Pasteus	Nee
Vloeibaar	Nee
Vloeibaar met DS < 2%	Nee

Voorstel:

- Huidige CMA methode CMA/2/IV/12 behouden met beperking van toepassingsgebied voor het matrixtype 'groen- en GFT compost'.

2.13. BEPALING VAN DE VOLUMEDICHTHEID

Beschikbare methoden

- CMA/2/IV/24 Volumedichtheid
- NBN EN 13040:2000 Bodemverbeterende middelen en groeimedia: Monstervoorbereiding voor chemische en fysische beproeving, bepaling van het gehalte aan droge stof, het gehalte aan vocht en de samengedrukte bulkdichtheid in een laboratorium

In augustus 2007 werd de CMA methode geactualiseerd met het oog op het uitvoeren van digestaat analyses. Volgende tekst werd toegevoegd aan het toepassingsgebied:

Het toepassingsgebied van deze methode beperkt zich tot bodemverbeterende middelen en groeimmedia (oa compost).

Deze methode is niet toepasbaar voor de matrix digestaat (criteria droge stofgehalte normaal tussen 6 en 20 %). Hiervoor wordt een gravimetrische dichtheidsbepaling uitgevoerd (100 ml digestaat afwegen tot op 0.1 g nauwkeurig).

Relevantie voor de verschillende matrixtype:

Matrixtype	Relevantie?
Vast	Ja
Pasteus	Ja
Vloeibaar	Ja
Vloeibaar met DS < 2%	Nee

Voorstel:

- Huidige CMA methode CMA/2/IV/24 behouden, niet van toepassing voor matrixtype 'vloeibare met DS < 2%'.

HOOFDSTUK 3. ANALYSERESULTATEN VAN DIVERSE DIGESTATEN

3.1. INLEIDING

Op basis van de evaluatie van de verschillende analysemethoden (zie HOOFDSTUK 1) werden gericht een aantal testen uitgevoerd. Het doel van deze analyses was:

- Specifiek voor de matrix digestaten de huidige CMA methoden vergelijken met de BAM methode alsook met Europese normmethoden;
- Formuleren van een voorstel van methodiek waarbij maximaal mogelijk de Europese normmethoden worden geïmplementeerd en gestreefd wordt naar uniformisatie met de BAM methoden.

De bekomen analyseresultaten werden besproken met OVAM/VLACO. Op basis van de analyseresultaten werd per parameter een analysemethodiek geformuleerd en de eventuele knelpunten geïnterpreteerd.

3.2. GESELECTEERDE MONSTERS

De 10 digestaatmonsters werden geselecteerd en bemonsterd door VLACO. Volgende types van digestaten werden gecollecteerd:

- 2 vaste digestaten
- 3 pasteuze monsters
- 5 vloeibare monsters waarvan 1 monster met DS < 2%

Een beschrijving van het type monster wordt hieronder weergegeven:

- **Pasteus 1 (20113452):** mesofiele anaerobe vergisting van mest, energiegewassen en organisch-biologische afvalstoffen. Het bemonsterde product is dikke fractie digestaat, bekomen na fysische scheiding van het digestaat. De dikke fractie wordt als dusdanig afgevoerd voor toepassing op landbouwgrond. Door vergisting in combinatie met maïs heeft deze dikke fractie een grotere mate van structuur en wordt wellicht al als vast beschouwd (is ook redelijk steekvast).
- **Pasteus 2 (20113453):** mesofiele anaerobe vergisting van energiegewassen en organisch-biologische afvalstoffen. Het bemonsterde product is dikke fractie digestaat zonder mest, bekomen na fysische scheiding van het (puur plantaardig) digestaat. De dikke fractie wordt als dusdanig afgevoerd voor toepassing op landbouwgrond. Door vergisting in combinatie met maïs heeft deze dikke fractie een grotere mate van structuur en wordt wellicht al als vast beschouwd (is ook redelijk steekvast).



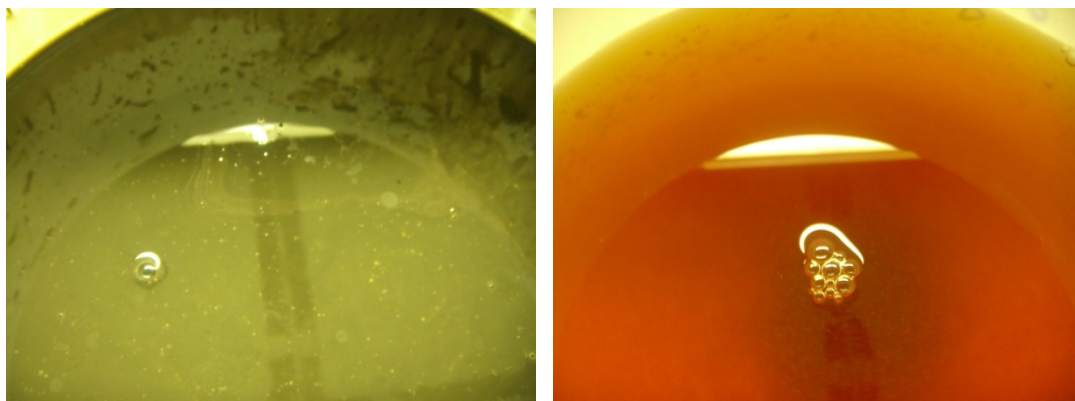
Figuur 4 Pasteuze digestaten - links: pasteus 1 en rechts: pasteus 2

- **Pasteus 3 (20113454):** thermofiele vergisting van hoofdzakelijk aardappelafval. De dikke fractie ontstaat na ontwatering van het digestaat (puur plantaardig). Wegens de beperkte aanwezigheid van vezels is deze stroom een stuk minder steekvast, en veel pasteuzer dan de vorige stalen.



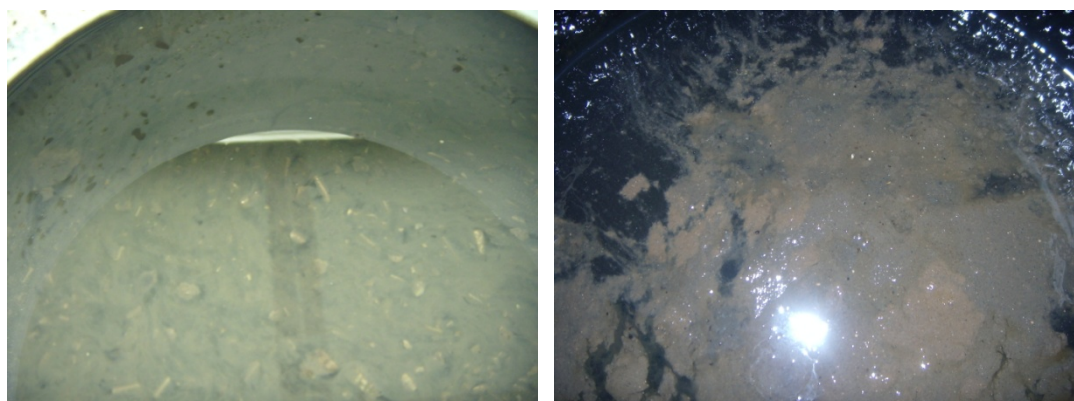
Figuur 5 Pasteus digestaat – pasteus 3

- **Vloeibaar 1 (20113455):** mesofiele anaerobe vergisting van mest, energiegewassen en organisch-biologische afvalstoffen. Het bemonsterde product is ruw digestaat, genomen rechtstreeks uit de vergister. Het digestaat heeft een Vlaco-attest en kan als dusdanig worden uitgereden op landbouwgrond.
- **Vloeibaar 2 (20113456):** dit betreft de waterige fractie na scheiding van nabehandelde dunne fractie van het digestaat in een MBR (Membraan Bio Reactor). Het is een (zeer) vloeibaar effluent dat wordt toegepast als beregeningswater in de landbouw. Het is zeer laag in droge stof, bevat nog weinig opgeloste organische stof.



Figuur 6 Vloeibare digestaten - links: vloeibaar 1 en rechts: vloeibaar 2

- **Vloeibaar 3 (20113457):** dit is een digestaat dat overblijft na thermofiele vergisting van plantaardige organisch-biologische afvalstoffen. Het digestaat voor scheiding heeft een droge stof gehalte van rond de 5%.
- **Vloeibaar 4 (20114168):** ontstaat na thermofiele anaerobe vergisting van mest, energiegewassen en organisch-biologische afvalstoffen. Het betreft hier het ruwe digestaat afkomstig uit de vergister, voor scheiding en voor droging. Het kan als vloeibare meststof worden toegediend op landbouwgrond. Het droge stofgehalte van deze stroom ligt om en bij de 10% DS.



Figuur 7 Vloeibare digestaten - links: Vloeibaar 3 en rechts: Vloeibaar 4

- **Vloeibaar 5 (20114169):** Het betreft het effluent na biologische behandeling van dunne fractie digestaat van mest, energiegewassen en organisch-biologische afvalstoffen. Na vergisting wordt het ruwe digestaat (+/- 10% DS) gescheiden in een dikke fractie en een dunne fractie digestaat. De dunne fractie digestaat wordt op het bedrijf zelf verder verwerkt via biologie: via een combinatie van beluchting en niet-beluchting (nitrificatie-denitrificatie) wordt de N verwijderd. De organische stof wordt nog een stuk biologisch verder afgebroken. Wat overblijft is een effluent dat (zeer) laag is in droge stofgehalte (vaak niet meer dan 2% droge stof). Het wordt gebruikt om uit te rijden op landbouwgrond. Wegens het vaak lage gehalte aan minerale N kan het (mits een erkenning door de Mestbank) ook tijdens de wintermaanden worden toegepast.
- **Vast 1 (20114166):** mesofiele anaerobe vergisting van uitsluitend organisch-biologische afvalstoffen. Het bemonsterde product is het thermisch gedroogd digestaat, dat integraal

wordt ingedikt en daarna met warme lucht ingedroogd. Er gebeurt geen voorafgaandelijke scheiding in dikke en dunne fractie digestaat. Het eindproduct (gedroogd digestaat) ziet er door de manier van droging uit als kleine bolletjes.

- **Vast 2 (20114167):** dit ontstaat na thermofiele anaerobe vergisting van mest, energiegewassen en organisch-biologische afvalstoffen. Het digestaat wordt na vergisting gescheiden in een dikke fractie en een dunne fractie. De dikke fractie (van +/- 25-30% DS) wordt nadien verder ingedroogd tot een droog eindproduct met een droge stofgehalte van om en bij de 80% DS.



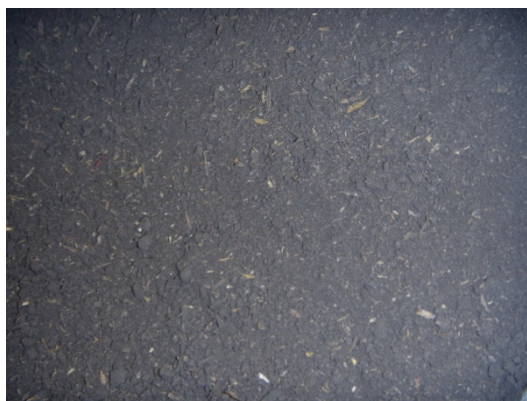
Figuur 8 Vaste gedroogde digestaten - links: Vast 1 en rechts: Vast 2

3.3. MONSTERVEROORBEHANDELING

Op basis van een visuele beoordeling van de monsters werd geopteerd voor een welbepaalde monsterveroorbehandling. Enerzijds was het geschat droge stof gehalte een beoordelingsparameter, maar daarnaast speelde de textuur van het monster een bepalende factor bij deze keuze.

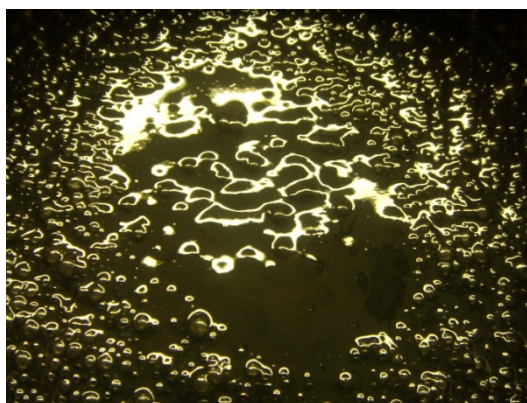
De monsters pasteus 1 (20113452), pasteus 2 (20113453), pasteus 3 (20113454), vast 2 (20114167) werden gehomogeniseerd door manuele omzetting zoals beschreven in CMA/5/B.1. De eerste 2 pasteuze monsters hebben een relatief laag droge stof gehalte (< 30% DS), maar door vergisting in combinatie van maïs hebben deze monster meer structuur en zijn ze redelijk steekvast. Een homogenisatie door manuele omzetting is bijgevolg mogelijk.

Om de korrels van het digestaatmonster vast 1 (20114166) te verpulveren werd het monster gebroken/gemalen met een halfautomatische mortiermolen (Sample Mate). In Figuur 9 is het monster weergegeven na breken met de mortiermolen.



Figuur 9 Gedroogd digestaat - Vast 1 na breken met mortiermolen

De digestaatmonsters vloeibaar 1 (20113455), vloeibaar 2 (20113456), vloeibaar 3 (20113457), vloeibaar 4 (20114168) en vloeibaar 5 (20014169) werden gehomogeniseerd door mixen met een Ultra-Turrax. Het monster Vloeibaar 2 (20113456) heeft een zeer laag droge stof gehalte (< 2% DS) en werd bijgevolg beschouwd als een afvalwater. Het monster Vloeibaar 4 (20114168) kan ingedeeld worden in de groep van vloeibare monster op basis van zijn droge stof gehalte, echter omwille van zijn meer pasteuze structuur werd het voor de analyses ingedeeld bij de groep van pasteuze monsters.



Figuur 10 Vloeibaar digestaatmonster 4 na homogenisatie met mixer

Bij de vloeibare digestaatmonsters werd onmiddellijk na het mixen deelmonsters genomen voor de verschillende analyses.

Besluit:

- In de CMA procedure CMA/5/B.1 (Monstervoorbehandeling) is het wenselijk om de term 'steekvast' toe te voegen. Pasteuze steekvast monster kunnen immers voorbehandeld worden volgens de procedure van vaste monsters.
- Aanpassen figuur 1 in CMA/5/B.1 conform de nieuwe afspraken.

3.4. SCHEMA VAN DE UITGEVOERDE ANALYSEN

3.4.1. VASTE EN PASTEUZE DIGESTAATMONSTERS

Voor de voorbehandeling van de vaste en pasteuze monsters zijn 3 verschillende voorbehandelingen uitgevoerd. In Figuur 11 zijn schematisch de verschillende monstervoorbehandelingen weergegeven te samen met de uitgevoerde analyses. De monsters met code 20113452 (pasteus en steekvast), 20113453 (pasteus en steekvast), 20113454 (pasteus), 20114166 (vast), 20114167 (vast) en 20114168 (vloeibaar met pasteuze textuur) komen hiervoor in aanmerking. Het vloeibare monster 20114168 met een droge stof gehalte van $\pm 14\%$ werd behandeld als een pasteus monster omwille van zijn pasteuze textuur.

Ten eerste werden de monsters *voorgedroogd bij 70°C en verfijnd tot < 1 mm*. Op deze monsters werd vervolgens het vochtgehalte, de organische stof, de totale N, de zware metalen en totale fosfor bepaald. Voor de bepaling van de totale N werd enerzijds de CMA methode CMA/2/IV/4 (destructie met H_2SO_4 en salicylzuur, destillatie en meting met flow analyser) toegepast en anderzijds de Dumas methode (verbranding bij hoge temperatuur). Voor de bepaling van de zware metalen (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn) en fosfor werd voor de ontsluiting enerzijds de CMA methode CMA/2/IV/6 §4.5 (aqua regia destructie onder reflux) en anderzijds de aqua regia destructie met een destructieblok toegepast.

Volgende analyses werden uitgevoerd op het *verse monster* na homogenisatie (*zonder verdere verfijning*): volumedichtheid, totaal N (destructie met H_2SO_4 en salicylzuur, destillatie en meting met flow analyser), zuurstofverbruik (Oxitop) en diverse extractiemethoden voor de bepaling van pH, geleidbaarheid, ammonium-N en nitraat-N.

Voor de pH bepaling werden 2 extractiemethoden geëvalueerd i.e. huidige CMA methode CMA/2/IV/13 (6 uur extractie) versus de EN methode (1 u mechanisch schudden).

De geleidbaarheid werd bepaald op de 3 verschillende extracties: i.e extractie cfr huidige CMA methode CMA/2/IV/6 §4.1 (1 uur schudden, centrifugatie/filtratie), alsook op de extracties die aansluitend aan de pH meting werden gecentrifugeerd en gefiltreerd.

Voor de bepaling van ammonium en nitraat werden 2 extractiemethoden toegepast i.e. extractie in H_2O cfr huidige CMA methode CMA/2/IV/6 §4.1 en extractie in 1 M KCl, 30 min.

Gedroogd 70°C + verfijnen < 1 mm

- Organische stof (CMA methode, verassing bij 550°C)
- Totaal N (CMA methode, destructie met H₂SO₄ en salicylzuur, destillatie en meting met FA)
- Totaal N (Dumas methode)
- Metalen en P (CMA methode volgens aqua regia refluxmethode)
- Metalen en P (Aqua regia destructie met destructieblok en gebruik van condensor)

Vers monster - enkel homogenisatie, geen verfijning

- Vochtgehalte (CMA methode, berekend uit a en p factor)
- Volumedichtheidsbepaling (CMA methode)
- Totaal N (Destructie met H₂SO₄ en salicylzuur, destillatie en meting met FA)
- Extractie 1: ratio 1:5, uitloging in H₂O, 1 u schudden (EN methode)
 - pH meting van bovenstaande oplossing; na meting filtreren, geleidbaarheid
- Extractie 2: ratio 1:5, uitloging in H₂O, 6 u omroeren (CMA methode)
 - pH, na meting filtreren, geleidbaarheid
- Extractie 3: ratio 1:5, uitloging in H₂O, 1 u schudden, centrifugeren en filtreren (CMA methode)
 - geleidbaarheid, NH₄-N, NO₃-N
- Extractie 4: ratio 1:10, uitloging in 1M KCl, 30 min, centrifugeren en filtreren
 - NH₄-N, NO₃-N
- Zuurstofverbruik (Oxitop)

Gedroogd 70°C met wijnsteenzuur + verfijnen < 1 mm

- Extractie 5: ratio 1:10, uitloging in 1M KCl, 30 min, centrifugeren en filtreren (BAM methode)
 - NH₄-N, NO₃-N
- Totaal N (Destructie met H₂SO₄ en salicylzuur, destillatie en meting met FA)
- Totaal N (Dumas methode)

Figuur 11 Analyseschema voor vaste en pasteuze digestaatmonsters

Als 3^{de} voorbehandeling werden de monsters *gedroogd bij 70°C na toevoeging van wijnsteenzuur*. De gedroogde monsters werden *verfijnd tot < 1 mm*. Deze methodiek is van toepassing in het BAM compendium. Op deze monsters werd vervolgens ammonium en nitraat in een 1 M KCl extract bepaald en de totale N. Voor de bepaling van de totale N werd enerzijds de destructie met H₂SO₄ en salicylzuur, destillatie en meting met flow analyser toegepast en anderzijds de Dumas methode (verbranding bij hoge temperatuur).

3.4.2. VLOEIBARE DIGESTAATMONSTERS

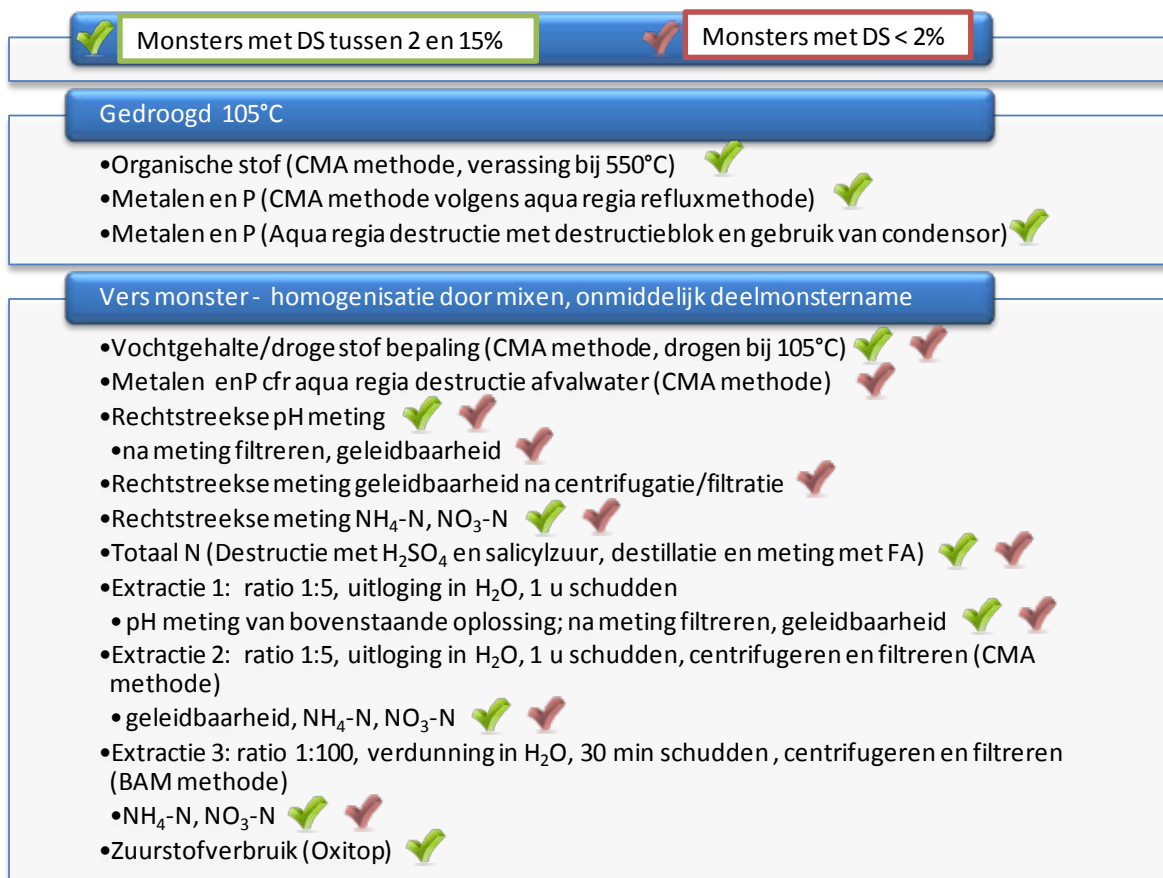
Voor de voorbehandeling van de vloeibare monsters zijn de meeste analyses uitgevoerd op de verse monsters en dit na homogenisatie door mixen. In Figuur 11 zijn schematisch de verschillende monstervoorbehandelingen weergegeven te samen met de uitgevoerde analyses. Bijkomend werd

aangegeven welke analyses werden uitgevoerd op enerzijds de vloeibare monsters met een droge stofgehalte tussen 2 en 15% en anderzijds de vloeibare monsters met droge stof kleiner dan 2%.

De bepaling van de organische stof en de bepaling van de zware metalen (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn) en fosfor werden uitgevoerd op de gedroogde monsters.

Het vloeibare monster met een droge stof gehalte < 2% (20113456) werd behandeld als een afvalwater.

Alle andere analyses (vochtgehalte, totaal N, extractie voor de bepaling van pH, geleidbaarheid, nitraat en ammonium, zuurstofverbruik) werden uitgevoerd op de verse monsters.



Figuur 12 Analyseschema voor vloeibare digestaatmonsters

3.5. ANALYSERESULTATEN ALGEMENE PARAMETERS

De duplo resultaten van de volgende parameters zijn samengevat in Tabel 1:

- Vochtgehalte en droge stof (in %), bepaald volgens de CMA/2/IV/1 bij 105°C
- Volumedichtheid, bepaald volgens CMA/2/IV/24:
 - o Monster 20114166 (vast): na verpulveren met de mortiermolen
 - o Monster 20114168 (vloeibaar, pasteuze textuur): gravimetrische dichtheidsbepaling
- Droogfactor: na toevoegen van wijnsteenzuur en drogen bij 70°C, uitgevoerd volgens BAM/deel 4/02 *Vaste mest – monstervoorbehandeling*
- Organische stof (in % vers materiaal), bepaald volgens CMA/2/IV/3 bij 550°C

Voor het vloeibare digestaat met droge stofgehalte < 2% is de parameter organische stof niet relevant.

Tabel 1 Duplo resultaten van de algemene parameters

Monster	Textuur	Vocht %	DS %	Vol.dichtheid kg/l	Droogfactor (D) (wijnsteenzuur)	Organische stof % vers mat.
20113452/A	Pasteus,	70,3	29,7	0,309	0,3844	24,6
20113452/B	steekvast	70,4	29,6			24,3
20113453/A	Pasteus,	73,3	26,7	0,355	0,3542	19,6
20113453/B	steekvast	73,4	26,6			20,2
20113454/A	Pasteus	65,7	34,3	0,643	0,4279	11,0
20113454/B		65,7	34,3			11,3
20113455/A	Vloeibaar	92,9	7,1			5,2
20113455/B		92,9	7,1			5,2
20113456/A	Vloeibaar	99,2	0,8			
20113456/B		99,2	0,8			
20113457/A	Vloeibaar	95,2	4,8			3,0
20113457/B		95,2	4,8			3,0
20114166/A	Vast	11,7	88,3	0,609	0,9793	57,8
20114166/B		11,6	88,4			58,0
20114167/A	Vast	34,9	65,1	0,404	0,7705	30,4
20114167/B		35,0	65,0			30,3
20114168/A	Vloeibaar,	86,2	13,8	1,027	0,2240	6,4
20114168/B	pasteuze textuur	86,2	13,8			6,4
20114169/A	Vloeibaar	96,0	4,0			1,9
20114169/B		96,0	4,0			1,9

Bij de bepaling van bovenstaande parameters werden geen specifieke problemen vastgesteld naar praktische uitvoerbaarheid.

Voorstel van methodiek:

- Parameter vocht/droge stof:
 - o Voor alle matrices drogen bij $105 \pm 5^\circ\text{C}$.
- Parameter organische stof:
 - o Voor de matrixtypes 'vast, pasteus en vloeibaar met $\text{DS} > 2\%$ ' verassen bij $550 \pm 25^\circ\text{C}$ na drogen bij $105 \pm 5^\circ\text{C}$, cfr prEN 15935

Consequenties:

- Parameter vocht/droge stof:
 - o In de relevante CMA methoden dienen de termen: vocht, droge stof, droogrest verduidelijkt/geharmoniseerd te worden.
 - CMA methode CMA/2/IV/1 actualiseren met opname van de verschillende normmethoden in de referentielijst en uitbreiden naar matrix bodemverbeterende middelen.
- Parameter organische stof:
 - o CMA methode CMA/2/IV/3 actualiseren met opname van de verschillende normmethoden in de referentielijst en:
 - uitbreiden naar matrix bodemverbeterende middelen
 - beschrijving relevante matrices
 - toevoegen van trage opwarming cfr prEN 15935

3.6. ANALYSERESULTATEN PH METINGEN

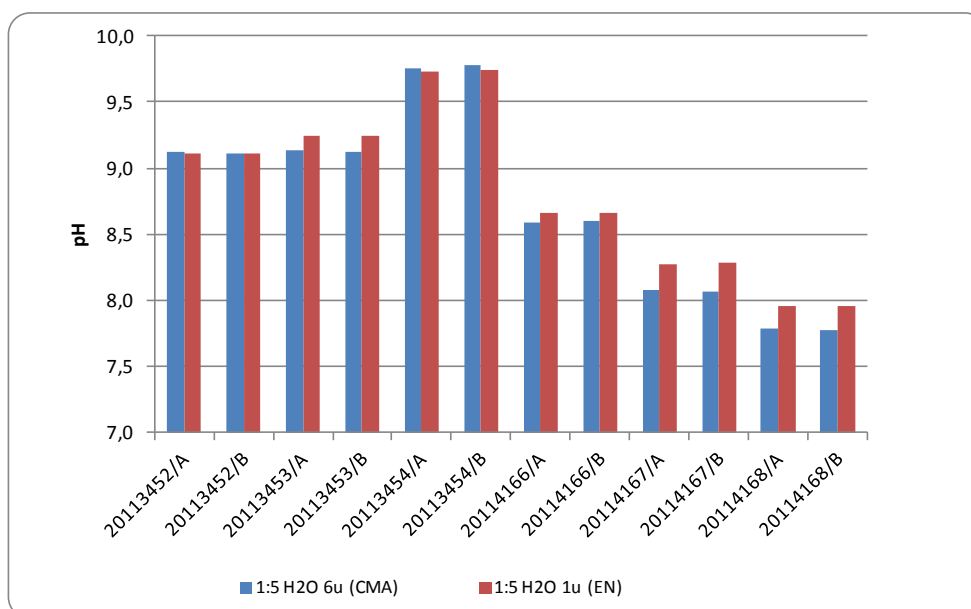
Voor de bepaling van de pH in vaste en pasteuze monsters werden 2 verschillende extractiemethoden geëvalueerd. Een extractie volgens de CMA methode CMA/2/IV/13 werd uitgevoerd: Aan een gewichtsequivalent van 20 ml vers monster werd 100 ml H_2O toegevoegd (extractie in 1:5 verhouding). De suspensie werd af en toe omgeroerd en de pH in de bovenstaande oplossing werd gemeten na 6 uur. Als alternatieve extractiemethode werd de extractieduur aangepast: ipv 6 uur werd 1 uur mechanisch geschud. Deze methodiek is beschreven in prEN 15933 (zie § 2.3). Na 1 uur mechanisch schudden en 1 tot max. 3 uur stabilisatie van het monster wordt de pH in de bovenstaande vloeistof gemeten. Alle extracties en bijhorende metingen werden in duplo uitgevoerd (monster A en B). De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 2 en Figuur 13.

Tabel 2 pH resultaten van vaste en pasteuze digestaten

monster	Textuur	1:5 H_2O , 6u (CMA)	1:5 H_2O , 1u (EN)
20113452/A	Pasteus,	9,12	9,11
20113452/B	steekvast	9,11	9,11
20113453/A	Pasteus,	9,13	9,25
20113453/B	steekvast	9,13	9,24
20113454/A	Pasteus	9,76	9,73
20113454/B		9,78	9,74
20114166/A	Vast	8,59	8,66
20114166/B		8,60	8,67
20114167/A	Vast	8,08	8,28

monster	Textuur	1:5 H ₂ O, 6u (CMA)	1:5 H ₂ O, 1u (EN)
20114167/B		8,07	8,29
20114168/A	Vloeibaar,	7,79	7,95
20114168/B	pasteuze textuur	7,77	7,96

De duplo analyseresultaten (monster A en B) zijn onafhankelijk van de toegepaste methode in goede overeenstemming. Bij berekening van de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) uit de duplo resultaten per methode worden voor beide methoden CV_R waarden van minder dan 1.0% bekomen. Bij vergelijking van de 2 methoden wordt een gemiddeld verschil van 0.1 pH eenheden bekomen waarbij het gemiddeld verschil bij de methode cfr prEN 15933 0.1 pH eenheden hoger ligt.



Figuur 13 pH analyseresultaten van vaste en pasteuze digestaten

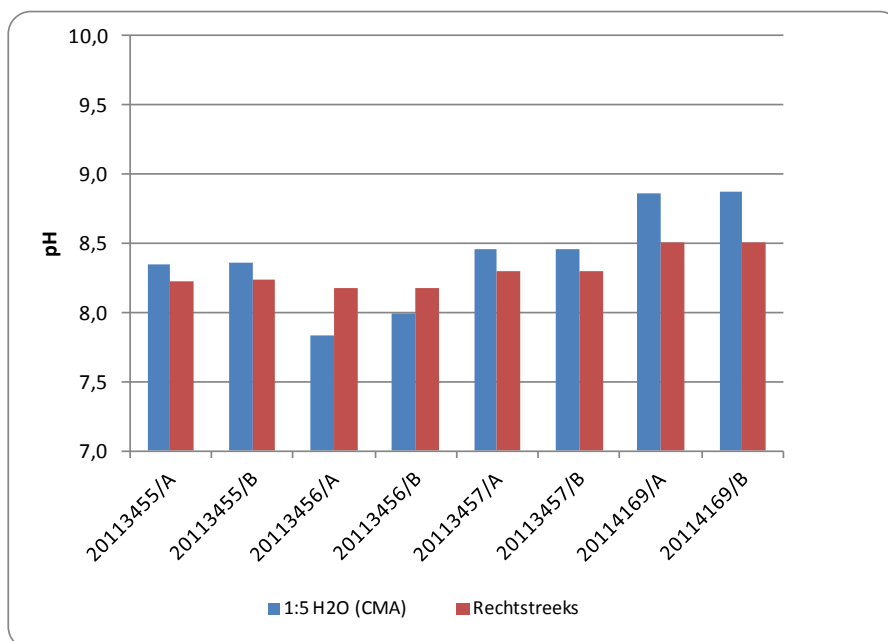
Voor de bepaling van pH in de vloeibare digestaten werd enerzijds rechtstreeks in de oplossing de pH gemeten en anderzijds na een 1:5 verdunning (analoog aan de vaste en pasteuze monsters). Alle analyses werden in duplo uitgevoerd. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 3 en Figuur 14.

Tabel 3 pH resultaten van vloeibare digestaten

monster	1:5 H ₂ O (CMA)	Rechtstreeks
20113455/A	8,35	8,22
20113455/B	8,36	8,24
20113456/A	7,84	8,18
20113456/B	8,00	8,18
20113457/A	8,46	8,31
20113457/B	8,46	8,30
20114169/A	8,86	8,51
20114169/B	8,88	8,51

De duplo analyseresultaten (monster A en B) zijn onafhankelijk van de toegepaste methode in goede overeenstemming. Bij berekening van de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) uit de duplo resultaten per methode worden voor beide methoden CV_R waarden van minder dan 1.0% bekomen. Bij vergelijking van de 2 methoden wordt een gemiddeld verschil van 0.1 pH eenheden bekomen waarbij het gemiddeld verschil bij de CMA methode 0.1 pH eenheden hoger ligt.

Voor de vloeibare monsters met een droge stofgehalte tussen 2 en 15% is het aanbevolen om de metingen uit te voeren in een 1:5 verdunning (zonder centrifugatie/filtratie) om storingen van deeltjes te reduceren en ter bescherming van de electrode.



Figuur 14 pH analyseresultaten van vloeibare digestaten

Besluit:

- Op de beperkte data set worden kleine gemiddelde verschillen vastgesteld van 0.1 pH eenheden. Alle methoden zijn qua uitvoering toepasbaar.

Voorstel van methodiek:

- Voor de matrixtypes 'vast, pasteus en vloeibaar > 2% DS': methode cfr prEN 15933 en EN 13039: extractie met water in 1:5 verhouding (volumefracties), 1 uur mechanisch schudden, 1 à 3 u stabilisatie, pH meting van de bovenstaande vloeistof.
- Voor het matrixtype 'vloeibaar met DS < 2%': analyse als afvalwater i.e. rechtstreekse pH meting cfr CMA/2/I/A.1.

Consequenties/knelpunten:

- Evaluatie van de pH meting op compost bij toepassing van een extractieduur van 1 uur versus de huidige extractieduur van 6 uur.
- Is mechanisch schudden gedurende 1 uur vereist of kan cfr bodem manueel schudden volstaan?
- Toepassingsgebied van CMA/2/I/A.1 dient uitgebreid te worden met matrix 'vloeibaar monster/effluent met DS < 2%'.

3.7. ANALYSERESULTATEN GELEIDBAARHEID

Voor de bepaling van de geleidbaarheid in vaste en pasteuze monsters werd de CMA methode CMA/2/IV/6 §4.1 toegepast: Aan een gewichtsequivalent van 50 ml vers analysemateriaal werd 250 ml water toegevoegd, extractie gedurende 1 uur met een schudtoestel. Vervolgens werd de oplossing gefiltreerd.

Bijkomend werd ook geëvalueerd of de extracties aangemaakt voor de bepaling van pH aansluitend kunnen gebruikt worden voor de bepaling van de geleidbaarheid. Hiervoor werden deze extracties na de bepaling van pH gefiltreerd en vervolgens werd de geleidbaarheid gemeten.

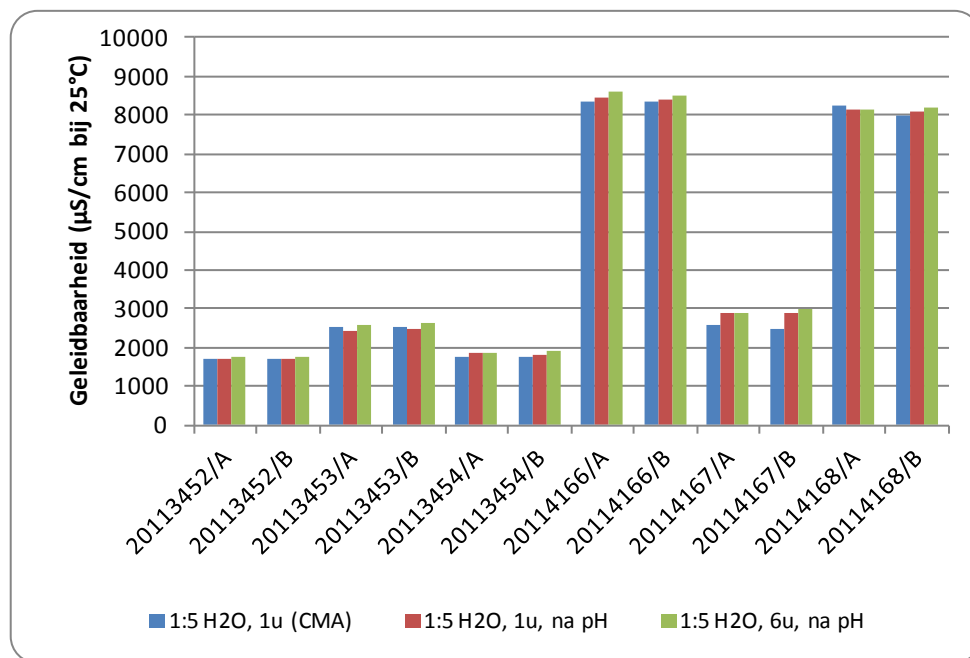
Bij de vloeibare digestaten werd vastgesteld dat filtratie van de onverdunde monsters enkel mogelijk is bij de vloeibare digestaten met een droge stofgehalte < 2%.

De bekomen resultaten van de geleidbaarheid voor de vaste en pasteuze monsters zijn weergegeven in Tabel 4 en Figuur 15, voor de vloeibare digestaten in Tabel 5 en Figuur 16.

Tabel 4 Resultaten geleidbaarheid van vaste en pasteuze digestaten

monster	1:5 H ₂ O, 1u (CMA) μS/cm	1:5 H ₂ O, 1u, na pH μS/cm	1:5 H ₂ O, 6u, na pH μS/cm
20113452/A	1683	1683	1738
20113452/B	1721	1679	1772
20113453/A	2541	2428	2596
20113453/B	2533	2474	2613
20113454/A	1756	1831	1850
20113454/B	1772	1786	1919
20114166/A	8341	8435	8611
20114166/B	8365	8386	8508
20114167/A	2587	2904	2875
20114167/B	2467	2901	2978
20114168/A	8241	8139	8143
20114168/B	7981	8080	8197

Voor de bepaling van de geleidbaarheid (in alle types van digestaten) worden voor alle toegepaste methoden vergelijkbare resultaten bekomen. Bij berekening van de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) uit de duplo resultaten per methode worden voor alle methoden CV_R waarden van minder dan 2.0% bekomen.



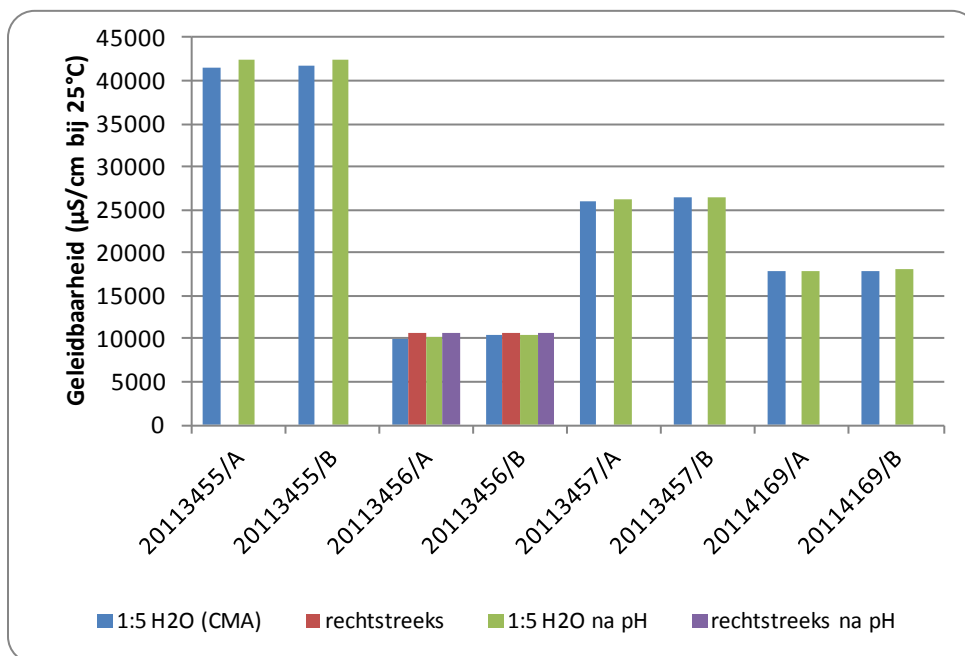
Figuur 15 Resultaten geleidbaarheid van vaste en pasteuze digestaten

Naar praktische uitvoerbaarheid is het toch aangewezen om voor de bepaling van de geleidbaarheid een afzonderlijke extractie uit te voeren. Indien de filtratie van het monster wordt uitgevoerd na de pH meting, wordt de extractietijd van 1 uur niet meer gerespecteerd en kan deze oplopen tot 3 à 5 uur.

Tabel 5 Resultaten geleidbaarheid van vloeibare digestaten

monster	1:5 H2O (CMA) µS/cm	Rechtstreeks µS/cm	1:5 H2O na pH µS/cm	Rechtstreeks na pH µS/cm
20113455/A	41609	-	42446	-
20113455/B	41823	-	42426	-
20113456/A	10027	10776	10187	10776
20113456/B	10324	10776	10495	10781
20113457/A	26034	-	26122	-
20113457/B	26504	-	26516	-
20114169/A	17940	-	17843	-
20114169/B	17895	-	17982	-

*metingen zijn voor alle reeksen uitgevoerd na filtratie van het monster



Figuur 16 Resultaten geleidbaarheid van vloeibare digestaten

Besluit:

- Voor de matrixtypes 'vast, pasteus en vloeibaar' kan de huidige extractiemethode cfr CMA/2/IV/13 en EN 13038, behouden blijven i.e. extractie met water in 1:5 verhouding (V:V), 1 uur mechanisch schudden, centrifugatie/filtratie.
- Naar praktische uitvoerbaarheid is het aangewezen om voor de bepaling van de geleidbaarheid een afzonderlijke extractie uit te voeren. Het combineren van pH en geleidbaarheidsmetingen op hetzelfde extract is niet aan te raden gezien pH in de bovenstaande vloeistof wordt gemeten en geleidbaarheid in het filtraat.

Voorstel van methodiek:

- Voor de matrixtypes 'vast, pasteus en vloeibaar': methode cfr CMA/2/IV/13 en EN 13038: extractie met water in 1:5 verhouding (V:V), 1 uur mechanisch schudden, centrifugatie/filtratie.
- Voor het matrixtype 'vloeibaar met DS < 2%': analyse als afvalwater i.e. rechtstreekse meting cfr CMA/2/I/A.2.

Consequenties/knelpunten:

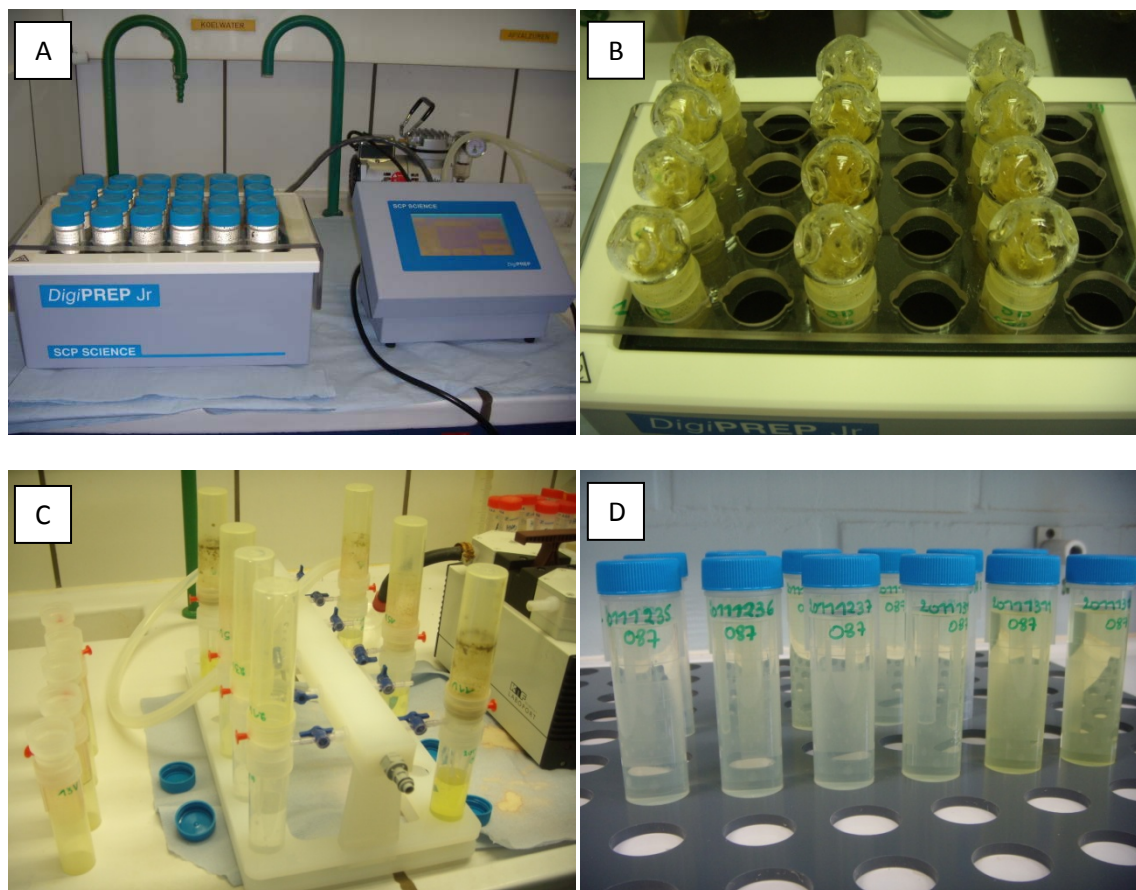
- Toepassingsgebied van CMA/2/I/A.2 dient uitgebreid te worden met matrix 'vloeibaar monster/effluent met DS < 2%'.

3.8. ANALYSERESULTATEN ZWARE METALEN EN FOSFOR

Voor de bepaling van metalen zijn de destructiemethoden beschreven in CMA/2/IV/6 § 4.3, 4.4 en 4.5. De eerste methode beschrijft een verassing bij 450°C gevolgd door een HNO₃ digestie en is toepasbaar voor de bepaling van de zware metalen (excl. Hg) en de nutriënten. De 2^{de} methode beschrijft een destructie onder refluxcondities met HNO₃, H₂SO₄ en H₂O₂ voor de bepaling van Hg. De 3^{de} methode is inzetbaar voor de bepaling van de zware metalen (incl. Hg) en de nutriënten en omvat een aqua regia destructie onder refluxcondities conform EN 13650⁵.

Alle analyses worden uitgevoerd op een gedroogd monster dat verijnd is tot < 1 mm.

Als alternatieve methode voor het uitvoeren van de aqua regia destructie onder reflux is de verwarmbare destructieblok (Figuur 17 A) een mogelijkheid. Deze grafieten destructieblok (24 tot 48 posities) is Teflon gecoat om te kunnen weerstaan aan agressieve zuren en kan opgewarmd worden tot 180°C. In de destructieblok kunnen gegradueerde destructiebuizen (Figuur 17 D) geplaatst worden die uitgerust zijn met een compacte condensor voor een efficiënt refluxproces (Figuur 17 B). De destructies van de monsters kunnen uitgevoerd worden met HNO₃:HCl (aqua regia) bij een destructietemperatuur van 105°C (stapsgewijze opwarming). De gedestrueerde monsters kunnen vervolgens gefiltreerd worden met een filtratie eenheid (Figuur 17 C).



Figuur 17 A en B: Destructieblok met controller; B: destructiebuizen met condensor; C: filtratie eenheid; D: destructiebuizen

Om de inzetbaarheid van deze techniek na te gaan werden er binnen het VITO laboratorium vergelijkende testen uitgevoerd op de digestaatmonsters voor de bepaling van As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mo, Se, Sb, Mo, Co en P.

Deze monsters werden enerzijds gedestruerd met de huidige ontsluitingsmethode cfr CMA/2/IV/6 § 4.5 (aqua regia destructie met de klassieke reflux opstelling) en anderzijds met aqua regia onder reflux met de destructieblok. De destructie oplossingen werden gemeten met ICP-AES voor de bepaling van de gehalten aan elementen.

Alle analyses werden uitgevoerd op de gedroogde monsters die verfijnd zijn tot < 2 mm met uitzondering van de vloeibare digestaten met een droge stofgehalte < 2% (monster 20113456).

Volgende destructiewijze werd toegepast bij de ontsluiting met de destructieblok: 1 g gedroogd monster werd in de destructiebuis (50 ml) gebracht. Stapsgewijs werd 4 ml HNO₃ en 12 ml HCl toegevoegd. Na ± 2 uur werd het in de destructieblok geplaatst en de condensor werd op het recipiënt geplaatst. Volgend destructieprogramma werd toegepast:

- opwarmen in 20 minuten naar 45°C, 5 minuten bij 45°C;
- opwarmen in 10 minuten naar 65°C, 10 minuten bij 65°C;
- opwarmen naar 105°C, 120 minuten bij 105°C.

Na destructie werd het monster gefiltreerd en aangelengd met ultra puur water tot 50 ml.

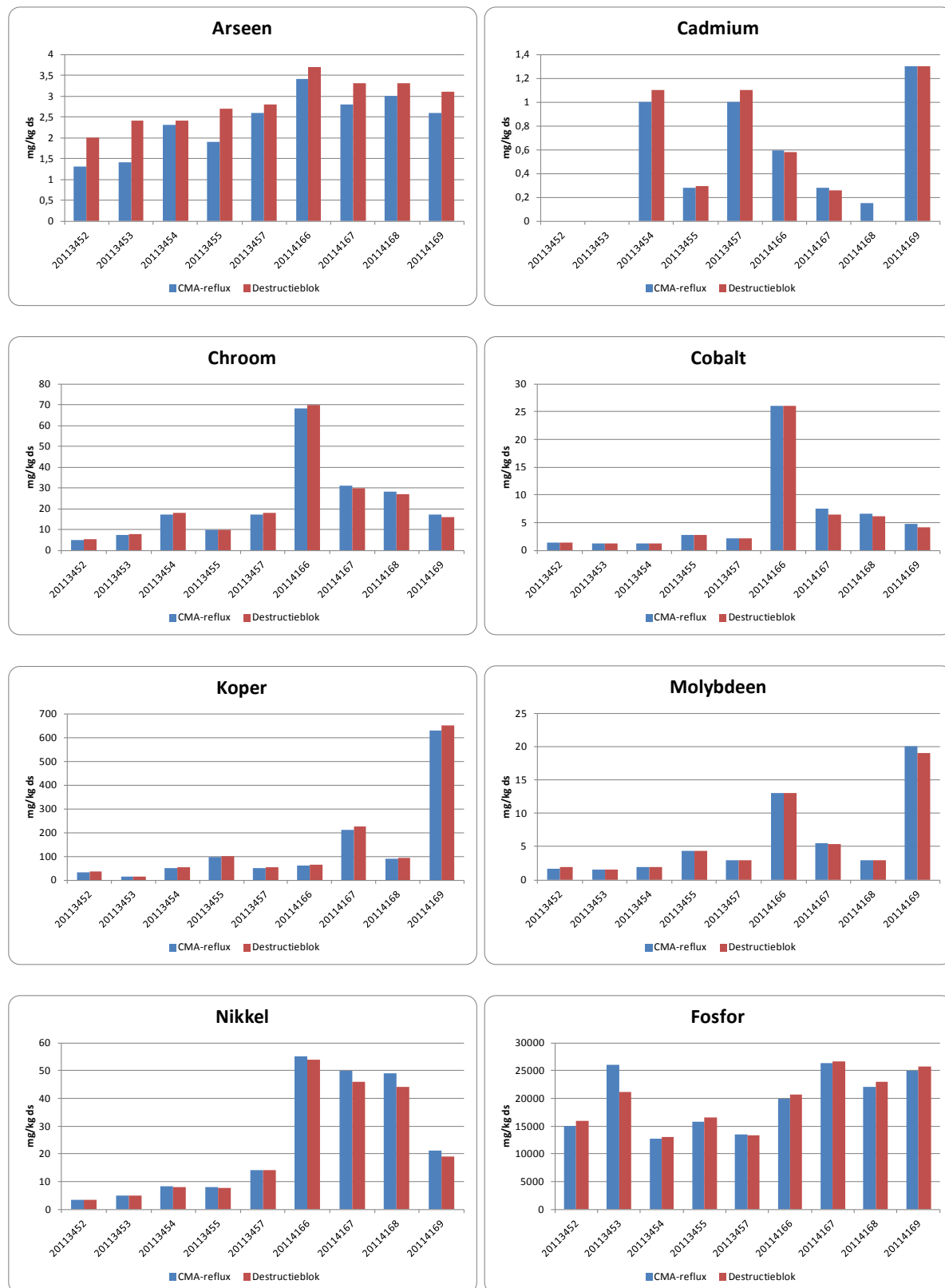
In Tabel 6 zijn de resultaten weergegeven van de elementanalyses bepaald op de verschillende digestaten (vast, pasteus en vloeibaar met DS > 2%). In Figuur 18 zijn de bekomen resultaten grafisch weergegeven. Voor de verschillende elementen zijn de resultaten in goede overeenstemming.

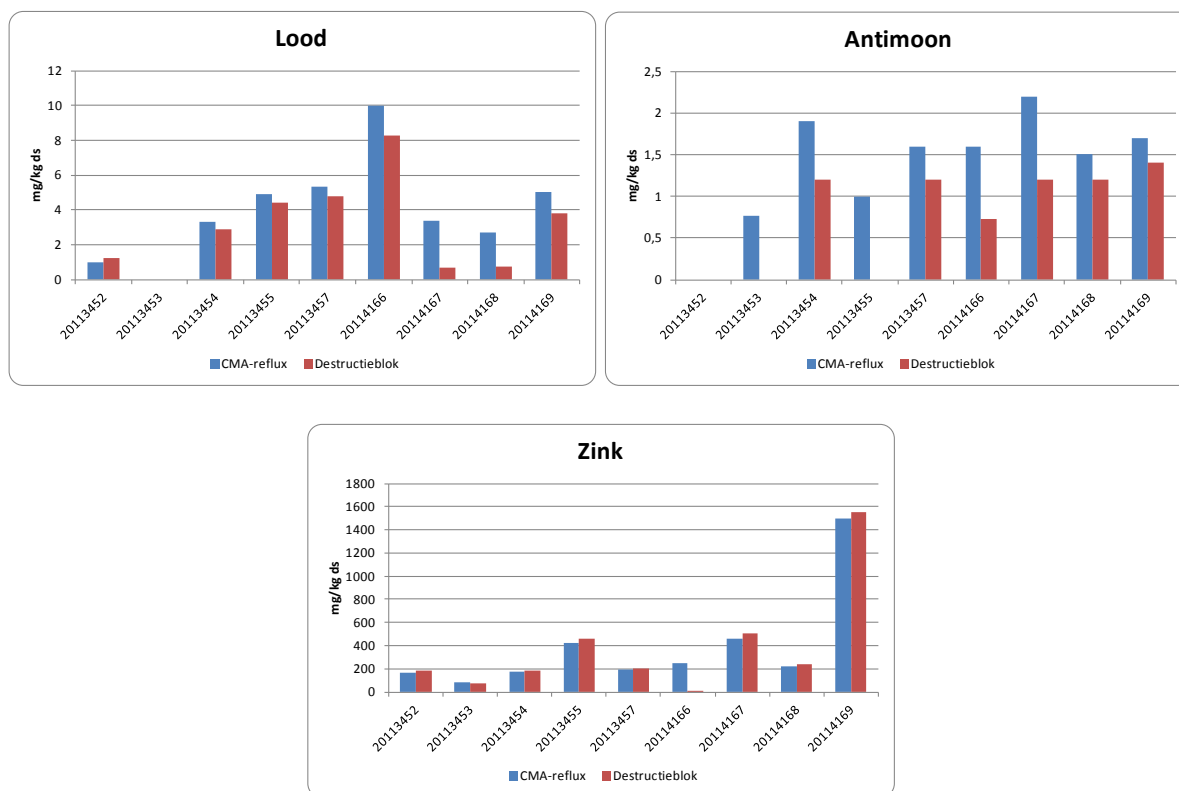
Tabel 6 Resultaten elementanalyses van de digestaten (vast, pasteus, vloeibaar met DS > 2%)

		2011 3452	2011 3453	2011 3454	2011 3455	2011 3457	2011 4166	2011 4167	2011 4168	2011 4169
As	CMA-reflux	1,3	1,4	2,3	1,9	2,6	3,4	2,8	3,0	2,6
	Destructieblok	2,0	2,4	2,4	2,7	2,8	3,7	3,3	3,3	3,1
Cd	CMA-reflux	<0,125	<0,125	1,0	0,28	1,0	0,59	0,28	0,15	1,3
	Destructieblok	<0,125	<0,125	1,1	0,29	1,1	0,58	0,26	<0,125	1,3
Cr	CMA-reflux	5,1	7,4	17	10	17	68	31	28	17
	Destructieblok	5,5	7,7	18	10	18	70	30	27	16
Co	CMA-reflux	1,4	1,3	1,3	2,7	2,2	26	7,5	6,6	4,7
	Destructieblok	1,4	1,3	1,3	2,7	2,2	26	6,5	6,1	4,2
Cu	CMA-reflux	32	14	51	96	49	62	212	91	628
	Destructieblok	35	13	55	101	53	63	224	92	651
Mo	CMA-reflux	1,7	1,5	1,9	4,3	3,0	13	5,5	3,0	20
	Destructieblok	1,9	1,5	1,9	4,3	2,9	13	5,3	3,0	19
Ni	CMA-reflux	3,5	4,8	8,2	8,1	14	55	50	49	21
	Destructieblok	3,4	4,9	7,9	7,8	14	54	46	44	19
P	CMA-reflux	15000	26100	12700	15800	13500	19900	26300	22000	24900
	Destructieblok	15900	21100	13000	16500	13400	20600	26700	22900	25800
Pb	CMA-reflux	1,0	< 0,5	3,3	4,9	5,3	10	3,4	2,7	5,0
	Destructieblok	1,2	< 0,5	2,9	4,4	4,8	8,3	0,7	0,75	3,8
Sb	CMA-reflux	< 0,5	0,77	1,9	1,0	1,6	1,6	2,2	1,5	1,7
	Destructieblok	< 0,5	< 0,5	1,2	< 0,5	1,2	0,73	1,2	1,2	1,4
Se	CMA-reflux	< 1,25	< 1,25	< 1,25	< 1,25	< 1,25	< 1,25	< 1,25	< 1,25	4,5
	Destructieblok	< 1,25	< 1,25	< 1,25	< 1,25	< 1,25	< 1,25	< 1,25	< 1,25	3,9
Zn	CMA-reflux	165	80	178	420	192	252	464	224	1500
	Destructieblok	184	74	185	457	202	2,64	507	242	1550

Bij de elementen As, Se en Sb zijn de concentraties laag en zijn de ICP-AES metingen bovendien onderhevig aan matrixeffecten afkomstig van de digestaatmonsters. De kleine verschillen in analyseresultaat van deze elementen tussen de 2 destructiemethoden kunnen eerder toegeschreven worden aan de ICP-AES meting dan aan de toegepaste destructiemethode.

Bij de bepaling van Pb in de monsters 20114167 en 20114168 kunnen de afwijkende meetresultaten mogelijks te wijten zijn aan contaminatie van Pb in de glazen refluxkoelers.



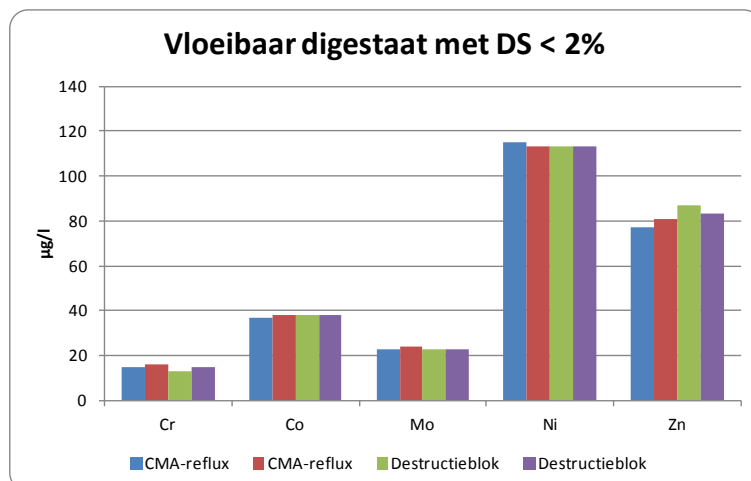


Figuur 18 Vergelijkende resultaten elementanalyses van digestaten

Het vloeibaar digestaat monster met een DS < 2% werd geanalyseerd als een afvalwater. Bijgevolg werd de aqua regia destructie niet uitgevoerd op een gedroogd monster, maar op het waterige monster. De bekomen duplo resultaten zijn weergegeven in Tabel 7 en Figuur 19. De vergelijkende resultaten bekomen met de 2 verschillende destructiemethoden zijn goed in overeenstemming.

Tabel 7 Resultaten elementanalyses van vloeibaar digestaat monster met DS < 2%

	As	Cd	Cr	Co	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	P
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
CMA-Microgolf	<10	<2	15	37	<10	23	115	<20	<20	<40	77	4070
CMA-microgolf	<10	<2	16	38	<10	24	113	<20	<20	<40	81	4030
Destructieblok	<10	<2	13	38	<10	23	113	<20	<20	<40	87	4160
Destructieblok	<10	<2	15	38	<10	23	113	<20	<20	<40	83	4000



Figuur 19 Vergelijkende resultaten elementanalyses van vloeibaar digestaat met DS < 2%

Voorstel van methodiek:

- Voor de matrixtypes 'vast, pasteus en vloeibaar met DS > 2%': aqua regia destructie met de destructieblok is bijkomend mogelijk.
- Voor het matrixtype 'vloeibaar met DS < 2%': aqua regia destructie en analyse als afvalwater.

Consequenties:

- CMA/2/IV/6 : toevoeging van de ontsluiting met de destructieblok.

3.9. ANALYSERESULTATEN AMMONIUM

Voor de bepaling van de ammonium (en nitraat stikstof) in *vaste en pasteuze digestaten* werden 3 methoden geëvalueerd:

- De CMA methode CMA/2/IV/6 §4.1 (idem geleidbaarheid) werd toegepast: Aan een gewichtsequivalent van 50 ml vers analysemateriaal werd 250 ml water toegevoegd, extractie gedurende 1 uur met een schudtoestel. Vervolgens werd de oplossing gefiltreerd.
- Extractiemethode met 1M KCl (extractiemedium wordt in Europese normen gebruikt alsook in BAM). Aan 10 ml vers monster werd 100 ml 1M KCl (1:10 V:V verhouding) toegevoegd, 30 minuten geschud op schudbank, gevolgd door centrifugatie/filtratie.
- In de BAM methode wordt eveneens 1M KCl gebruikt voor de extractie bij de bepaling van de ammonium-N, echter hier wordt vertrokken van een met wijnsteenzuur gedroogd monster. Aan 5 g droog materiaal wordt 50 ml 1M KCl (1:10 m:V verhouding) toegevoegd, 30 minuten geschud op schudbank, gevolgd door centrifugatie/filtratie.

De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 8 en Figuur 20. De duplo analyseresultaten (monster A en B) zijn onafhankelijk van de toegepaste methode in goede overeenstemming. Bij berekening van de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) uit de duplo resultaten per methode worden voor alle methoden CV_R waarden van minder dan 4.0% bekomen.

Bij vergelijking van de analyseresultaten tussen de verschillende methoden worden wel verschillen vastgesteld. Bij vergelijking van de resultaten bekomen na extractie in H_2O met deze na extractie in KCl, stellen we vast dat een verhoogd ammonium-N gehalte wordt gemeten in de KCl extracten.

Deze verhoging werd eveneens vastgesteld bij voorgaande metingen van compostmonsters (zie paragraaf 2.6 op pagina 17).

Bij vergelijking van de resultaten van KCl extracten uitgevoerd op verse monsters en op monster gedroogd met wijnsteenzuur worden significante verschillen vastgesteld. Zowel hogere als lagere meetwaarden tussen beide methoden worden bekomen. De monsters 20113454 en 20114167 werden na 1 maand nogmaals geanalyseerd om na te gaan of er geen specifieke problemen zijn opgetreden tijdens de analyse. Echter de bekomen resultaten bevestigden deze van de eerste analyses.

Omwille van de sterk verschillende resultaten werd bekeken of er geen analytische problemen zijn opgetreden. Alle analyses zijn uitgevoerd met het doorstroomanalysesysteem waarbij de standaarden werden aangemaakt in H_2O of 1M KCl, afhankelijk van het extractiemedium van het monster.

Van de verschillende KCl extracten werd de pH gecontroleerd. Deze was voor zowel de verse monsters als de wijnsteenzuur gedroogde monsters gelegen rond pH 7. Bijgevolg kan de pH geen invloed hebben op de uiteindelijke analyse.

Van een aantal extracten werden verdunningen ingezet en deze bevestigden steeds de eerste meetwaarde. Daarnaast werden een aantal monsters verdund in 0.1N H_2SO_4 en werden de monsters gemeten met het doorstroomanalysesysteem waarbij de standaarden werden aangemaakt in 0.1N H_2SO_4 . Ook bij deze metingen werd steeds de eerste meetwaarde bevestigd. Op basis van de controle analyses kan men aannemen dat bij de meting er geen probleem is opgetreden.

Bij berekening van de verhouding vloeistof:monster(droog) worden wel verschillende ratio vastgesteld. Bij de eerste 2 methoden werd vertrokken van het vers materiaal en werd een constante hoeveelheid water toegevoegd (zonder rekening te houden met het watergehalte van het monster). Bij de laatste methode (wijnsteenzuur gedroogde monsters) werd aan het gedroogde monster een constante hoeveelheid water toegevoegd. Bij deze laatste methode (BAM methode) werd een constante L/S_{droog} verhouding gebruikt van 10:1, terwijl bij de CMA methode deze varieert tussen 9:1 tot 52:1. Bij de KCl extractie op de verse monsters ligt deze tussen 19:1 en 117:1 (factor 2 hoger dan bij de H_2O extractie). Het verschil in L/S_{droog} verhouding kan mogelijks het verschil in analyseresultaten verklaren. Bijkomend onderzoek is nodig om hier meer duidelijkheid in te brengen.

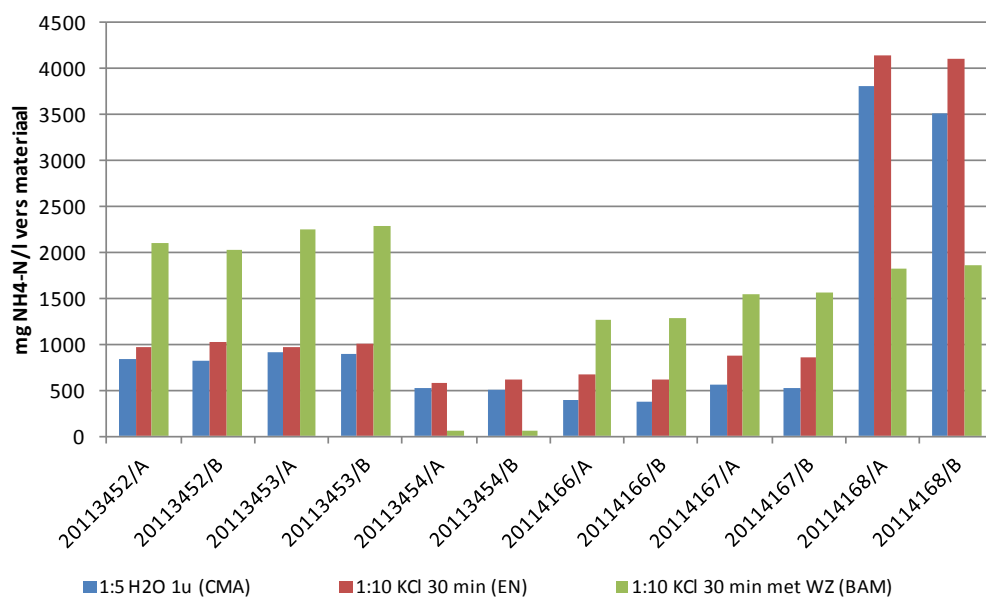
Op basis van de huidige resultaten kan men stellen dat:

- Alle 3 de methoden zijn praktisch en analytisch uitvoerbaar;
- Binnen 1 methode worden reproduceerbare resultaten voor ammonium-N bekomen;
- Tussen de methoden worden verschillende analyseresultaten bekomen. Op dit moment zijn de resultaten niet éénduidig om een welbepaalde methode te weerhouden. Bijkomende testen zijn nodig om meer zicht te krijgen op de interpretatie van de resultaten;
- Het verschil in L/S_{droog} verhouding kan mogelijks een reden zijn voor de vastgestelde verschillen. Een optie zou kunnen zijn om cfr de Horizontal draft norm FprCEN/TS 16177 de analyses uit te voeren op vers monster, maar te werken met een $m_{droog}:V$ verhouding ipv $V:V$ verhouding.
- De huidige CMA methode kan momenteel toegepast worden voor digestaatanalyses. Uniformisatie met de BAM methode is nog niet haalbaar.

Tabel 8 Resultaten ammonium-N van vaste en pasteuze digestaten

	1:5 H ₂ O, 1u (CMA)	1:10 KCl, 30 min (EN)	1:10 KCl, 30 min met wijnsteenzuur (BAM)
	mg N/l vers monster	mg N/l vers monster	mg N/l vers monster
20113452/A	850	970	2100
20113452/B	829	1019	2039
20113453/A	913	979	2245
20113453/B	899	1003	2287
20113454/A	526	589	56
20113454/B	512	626	57
20114166/A	407	671	1269
20114166/B	385	627	1284
20114167/A	569	889	1556
20114167/B	526	868	1562
20114168/A	3813	4139	1818
20114168/B	3511	4108	1870
20113454/A*		712	53
20113454/B*		703	50
20114167/A*		884	1377
20114167/B*		810	1346

* heranalyse van de monsters in duplo na 1 maand: monsters werden opnieuw gedroogd met wijnsteenzuur en tegelijkertijd werd een deelmonster van het vers materiaal genomen voor de bepaling van het ammonium-N gehalte.



Figuur 20 Resultaten ammonium-N van vaste en pasteuze digestaten

Voor de bepaling van de ammonium (en nitraat stikstof) in *vloeibare digestaten* werden 3 methoden geëvalueerd:

- De CMA methode CMA/2/IV/6 §4.1 (idem geleidbaarheid) werd toegepast: Aan een gewichtsequivalent van 50 ml vers analysemateriaal werd 250 ml water toegevoegd, extractie gedurende 1 uur met een schudtoestel. Vervolgens werd de oplossing gefiltreerd.
- Rechtstreekse meting van het verse monster (zonder centrifugatie/filtratie).
- In de BAM methode wordt het verse monster verdund in een 1:100 ratio met water, 30 minuten geschud en aansluitend gecentrifugeerd/gefiltreerd.

Bij toepassing van de CMA methode werd de berekening aangepast voor de analyse van de vloeibare monsters. Bij de vloeibare monsters wordt 50 ml waterig monster gemengd met 250 ml water, en het ammonium gehalte wordt bijgevolg bepaald in een oplossing van 300 ml (ipv 250 ml zoals bij vaste monsters). Bij de 2 andere toegepaste methoden wordt hiermee reeds rekening gehouden.

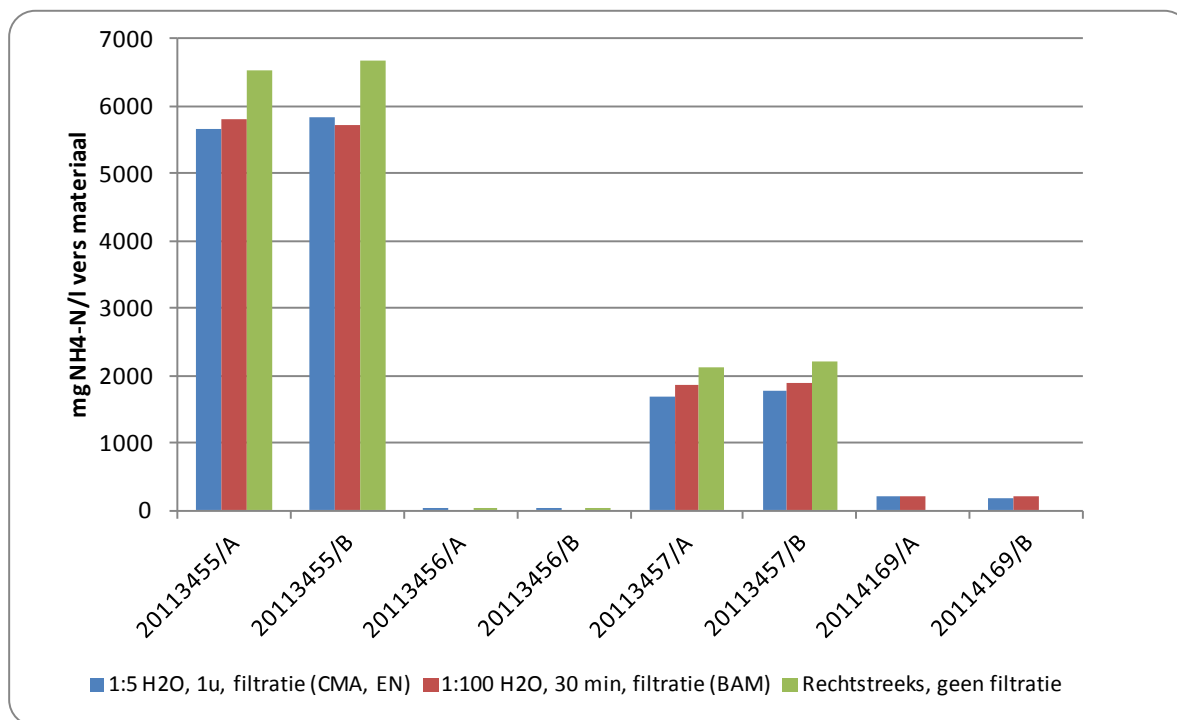
De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 9 en Figuur 21. De duplo analyseresultaten (monster A en B) zijn onafhankelijk van de toegepaste methode in goede overeenstemming. Bij berekening van de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) uit de duplo resultaten per methode worden voor alle methoden CV_R waarden van minder dan 4.0% bekomen.

Bij vergelijking van de resultaten bekomen met de CMA methode (aangepaste berekening) met de BAM methode voor vloeibare mest worden vergelijkbare resultaten bekomen. Bij de rechtstreekse meting (zonder filtratie) worden iets hogere waarden genoteerd. Dit kan er op wijzen dat de aanwezige deeltjes ook ammonium bevatten. Vermits bij deze laatste methode geen filtratie wordt toegepast, blijven deze deeltjes (na verdunning) in de analyse oplossing.

Tabel 9 Resultaten ammonium-N van vloeibare digestaten

monster	1:5 H ₂ O, 1u, filtratie (CMA, EN)* mg N/l vers mat.	1:100 H ₂ O 30 min, filtratie (BAM) mg N/l vers mat.	Rechtstreeks, geen filtratie mg N/l vers mat.
20113455/A	5654	5812	6545
20113455/B	5833	5726	6662
20113456/A	5,47	< 9	5,44
20113456/B	5,33	< 9	5,52
20113457/A	1697	1851	2135
20113457/B	1780	1888	2203
20114169/A	193	199	-
20114169/B	180	201	-

*CMA methode met aangepaste berekening



Figuur 21 Resultaten ammonium-N van vloeibare digestaten

Bespreking ammonium metingen in vaste, pasteuze en vloeibare digestaten:

Bij het uitvoeren van deze analyses stellen we voornamelijk vast dat omwille van de diversiteit van matrices bij digestaten de L/S verhouding sterk kan verschillen. Bij toepassing van de huidige CMA extractiemethode wordt bij de compostmonsters een extractie uitgevoerd op een vast monster wat een vrij constant vochtgehalte heeft, en bijgevolg heeft het vochtgehalte van de compost slechts een beperkte invloed op de uiteindelijke L/S verhouding. Bij digestaatmonsters onderscheiden we zowel vaste, pasteuze als vloeibare monsters. Bij deze monsters is het vochtgehalte sterk verschillend en zullen bijgevolg ook de extractiecondities sterk verschillend zijn, resulterend in een verschillende L/S verhouding.

In de Horizontal draft norm FprCEN/TS 16177 wordt de extractie ook uitgevoerd op vers monster, maar wordt rekening gehouden met het vochtgehalte bij het bepalen van de L/S verhouding. De extractie ratio wordt bepaald op basis van m(gedroogd monster): volume verhouding wat bijgevolg het verschil in vochtgehalte ondervangt. Bij monsters met een hoog vochtgehalte dient er bijgevolg minder extractievloeistof te worden toegevoegd, terwijl bij monsters met een laag vochtgehalte meer extractievloeistof wordt toegevoegd. Het toepassen van deze methodiek heeft consequenties naar uitvoering ten aanzien van de huidige CMA methode, maar omwille van de grote diversiteit aan digestaatmonsters is een dergelijke methodiek wel het overwegen waard.

Besluit:

- De huidige CMA methode (extractie V:V verhouding) is qua uitvoering toepasbaar, maar de grote variabiliteit in vochtgehalte van digestaten wordt met de huidige methodiek en berekeningswijze niet ondervangen. De extractieverhouding L/S_{droog} verhouding kan bijgevolg sterk variëren.
- Uniformisatie met de BAM methode is momenteel nog niet haalbaar. Voornamelijk voor de vaste en pasteuze monsters worden significante verschillen vastgesteld tussen de CMA methode en de BAM methode.

Voorstel van methodiek:

- Methode toepassen cfr de Horizontal draft norm FprCEN/TS 16177 i.e. analyse van vers monster, maar extractie op basis van m_{droog} :V verhouding ipv V:V verhouding. Dit heeft consequenties naar uitvoering en conformiteit met CMA.

Consequenties/knelpunten:

- Bij analyse cfr FprCEN/TS 16177: bepalen van monsterhoeveelheid en de ratio monster:1M KCl voor het uitvoeren van de extractie
- Vloeibare monsters: welke invloed heeft extractie met KCl ipv extractie met H_2O op het analyseresultaat?
- Compostmonsters: welke invloed heeft extractie met KCl ipv extractie met H_2O op het analyseresultaat?
- Analysen uitvoeren op vers monster of op monster gedroogd na toevoeging van wijnsteenzuur?
- Uniformisatie van de eenheden voor de CMA en BAM methoden.

3.10. ANALYSERESULTATEN NITRAAT N

De bepaling van de nitraat stikstof werd uitgevoerd op dezelfde extracten als deze voor de bepaling van ammonium-N.

Op de *vaste en pasteuze digestaten* werden de volgende 3 methoden geëvalueerd:

- De CMA methode CMA/2/IV/6 §4.1 (idem geleidbaarheid) werd toegepast: Aan een gewichtsequivalent van 50 ml vers analysemateriaal werd 250 ml water toegevoegd, extractie gedurende 1 uur met een schudtoestel. Vervolgens werd de oplossing gefiltreerd.
- Extractiemethodemet 1M KCl (extractiemedium wordt in Europese normen gebruikt alsook in BAM). Aan 10 ml vers monster werd 100 ml 1M KCl (1:10 V/V verhouding) toegevoegd, 30 minuten geschud op schudbank, gevolgd door centrifugatie/filtratie.
- In de BAM methode wordt eveneens 1M KCl gebruikt voor de extractie bij de bepaling van de ammonium-N, echter hier wordt vertrokken van een met wijnsteenzuur gedroogd monster. Aan 5 g droog materiaal wordt 50 ml 1M KCl (1:10 m/V verhouding) toegevoegd, 30 minuten geschud op schudbank, gevolgd door centrifugatie/filtratie.

Voor de bepaling van de nitraat stikstof in *vloeibare digestaten* werden de volgende 3 methoden geëvalueerd:

- De CMA methode CMA/2/IV/6 §4.1 (idem geleidbaarheid) werd toegepast: Aan een gewichtsequivalent van 50 ml vers analysemateriaal werd 250 ml water toegevoegd, extractie gedurende 1 uur met een schudtoestel. Vervolgens werd de oplossing gefiltreerd.
- Rechtstreekse meting van het verse monster (zonder centrifugatie/filtratie).
- In de BAM methode wordt het verse monster verdund in een 1:100 ratio met water, 30 minuten geschud en aansluitend gecentrifugeerd/gefiltreerd.

Bij toepassing van de CMA methode werd de berekening aangepast voor de analyse van de vloeibare monsters. Bij de vloeibare monsters wordt 50 ml waterig monster gemengd met 250 ml

water, en het nitraat gehalte wordt bijgevolg bepaald in een oplossing van 300 ml (ipv 250 ml zoals bij vaste monsters). Bij de 2 andere toegepaste methoden wordt reeds hiermee rekening gehouden.

De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 10 en Tabel 11. Echter de gehalten aan nitraat-N zijn zowel in de vaste, pasteuze als vloeibare digestaten laag. Bijgevolg is een evaluatie van de methoden niet mogelijk.

Tabel 10 Resultaten nitraat-N van vaste en pasteuze digestaten

	1:5 H₂O 1u (CMA) mg N/l vers mat.	1:10 KCl 30 min (EN)	1:10 KCl 30 min met WZ (BAM) mg N/l vers mat.
20113452/A	<0,48	< 1,04	0,32
20113452/B	<0,49	< 1,07	0,33
20113453/A	3,53	5,06	0,49
20113453/B	4,09	3,90	0,53
20113454/A	0,43	< 0,80	< 1,42
20113454/B	<0,46	< 1,11	< 1,37
20114166/A	4,06	4,28	2,82
20114166/B	4,03	4,36	2,93
20114167/A	3,68	4,41	1,73
20114167/B	3,50	3,42	1,72
20114168/A	<0,54	<0,97	<0,23
20114168/B	<0,47	<1,06	<0,23

* WZ: wijnsteenzuur gedroogde monsters

Tabel 11 Resultaten nitraat-N van vloeibare digestaten

monster	1:5 H₂O, 1u, filtratie (CMA*, EN) mg N/l vers mat.	1:100 H₂O 30 min, filtratie (BAM) mg N/l vers mat.	Rechtstreeks, geen filtratie mg N/l vers mat.
20113455/A	< 0,6	< 9,7	<0,1
20113455/B	<0,6	< 9,3	<0,1
20113456/A	3,14	< 8,6	3,15
20113456/B	3,20	< 8,9	3,22
20113457/A	< 0,6	< 8,3	<0,1
20113457/B	< 0,6	< 8,4	<0,1
20114169/A	0,69	<9,8	-
20114169/B	0,66	<9,9	-

*CMA methode met aangepaste berekening

Besluit:

- De gehalten aan nitraat-N zijn te laag om een evaluatie van de methoden te kunnen uitvoeren. Niettegenstaande kan aangenomen worden dat de extractiemethode die wordt weerhouden voor de bepaling van ammonium-N ook toepasbaar is voor de bepaling van nitraat-N.

3.11. ANALYSERESULTATEN TOTAAL N

Voor de bepaling van totaal N werd voornamelijk aandacht besteed aan de monstervoorbehandeling. Bij analyse van compostmonsters worden deze standaard gedroogd bij 70°C; echter indien het gehalte aan ammonium-N substantieel is, kan dit leiden tot verliezen en een onderschatting van het totale N gehalte.

Volgende monstervoorbehandelingen voor de *vaste en pasteuze digestaten* werden geëvalueerd in deze studie:

- Drogen bij 70°C en verfijnen tot < 1 mm (CMA methode)
- Drogen met wijnsteenzuur bij 70°C en verfijnen tot < 1 mm (BAM methode cfr NEN 7431⁶)
- Enkel homogenisatie van de verse monsters

De bepaling van totaal N kan volgens verschillende methoden analytisch bepaald worden:

- Totaal N destructie (gewijzigde Kjeldahl-methode): Destructie met zwavelzuur/salicylzuurmengsel + katalysator (K_2SO_4 en $CuSO_4$)
 - o Methode is toepasbaar op droge en verse monsters
- Droge verbrandingsmethode (Dumas methode)
 - o Methode is toepasbaar op droge monsters
- Som van Kjeldahl-N + TON ($=NO_3+NO_2$)
 - o Methode is toepasbaar op droge en verse monsters

In deze studie werden de gedroogde monsters (zowel 70°C gedroogd als de met wijnsteenzuur gedroogde monster bij 70°C) geanalyseerd volgens de Dumas methode. Omdat het gehalte aan TON verwaarloosbaar is, werden de verse gehomogeniseerde monsters geanalyseerd volgens de Kjeldahl methode. Op een aantal verse monsters werd eveneens de totaal N destructiemethode toegepast. Voor zowel de Kjeldahl destructie als de totaal N destructies werd het destillaat opgevangen in 0.1N H_2SO_4 en geanalyseerd met het doorstroomanalysesysteem. Alle destructies en analyses werden uitgevoerd in duplo.

De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 12 en Figuur 22.

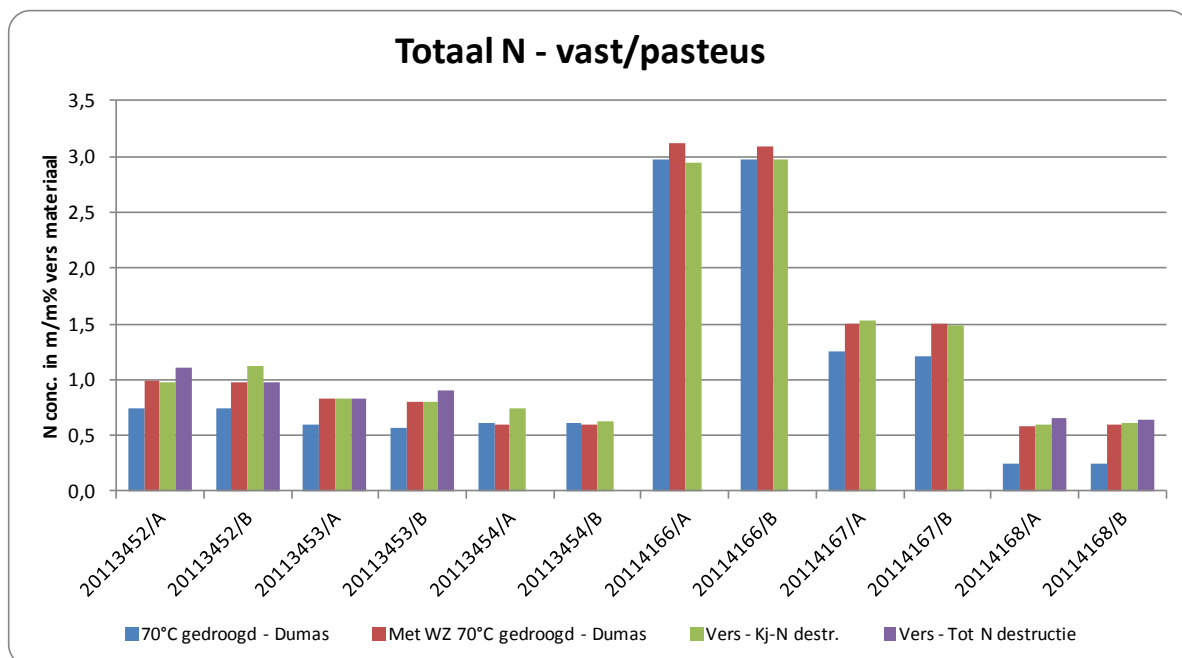
Evaluatie van de duplo analyses toont aan dat voor de bepaling van totaal N de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) van de duplo resultaten methode-afhankelijk is. Bij toepassing van de Dumas methode (gedroogde en verfijnde monsters < 1 mm) is de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) uit de duplo resultaten minder dan 2.0%. Bij de Kjeldahl-N methode en de totaal N destructiemethode (op verse monster) is deze gesitueerd rond 6%.

Bij vergelijking van de analyseresultaten van de verschillende methoden wordt vastgesteld dat het gemiddeld verschil van methode 1 (70°C gedr, Dumas, CMA methode) 0.2 % N lager ligt t.o.v. het gemiddeld verschil van de andere methoden. De vergelijkende analyseresultaten tussen de andere methoden zijn niet verschillend. Het lagere gehalte van methode 1 is te verwachten gezien bij 70°C drogen ammonium kan vervluchtigen. Wanneer de bekomen resultaten van methode 1 (70°C gedr, Dumas, CMA methode) gesommeerd wordt met het ammoniumgehalte (bepaald volgens CMA methode-zie Tabel 8) zijn de bekomen resultaten in overeenstemming met de resultaten bekomen met de andere methoden. De data hiervan zijn weergegeven in Tabel 13.

Tabel 12 Analyseresultaten totaal N in vaste en pasteuze monsters

	70°C gedroogd	Met WZ 70°C gedroogd	Vers	Vers
	Dumas m/m% vers	Dumas m/m% vers	Kj-N destr. m/m% vers	Tot N destructie m/m% vers
20113452/A	0,738	0,995	0,982	1,103
20113452/B	0,748	0,970	1,120	0,981
20113453/A	0,596	0,825	0,824	0,831
20113453/B	0,566	0,805	0,801	0,903
20113454/A	0,611	0,602	0,742	-
20113454/B	0,607	0,594	0,625	-
20114166/A	2,975	3,113	2,944	-
20114166/B	2,971	3,090	2,971	-
20114167/A	1,248	1,502	1,524	-
20114167/B	1,215	1,505	1,480	-
20114168/A	0,253	0,586	0,603	0,653
20114168/B	0,247	0,599	0,606	0,645

* WZ: wijnsteenzuur gedroogde monsters



Figuur 22 Resultaten van totaal N in vaste en pasteuze monsters

Tabel 13 Analyseresultaten totaal N bepaald volgens verschillende methoden

	70°C gedroogd – Dumas	Ammonium (CMA methode)	som 70°C gedr-Dumas + ammonium	Met WZ 70°C gedroogd – Dumas
	m/m% vers	m/m% vers	m/m% vers	m/m% vers
20113452/A	0,738	0,28	1,014	0,995
20113452/B	0,748	0,27	1,016	0,970
20113453/A	0,596	0,26	0,853	0,825
20113453/B	0,566	0,25	0,819	0,805
20113454/A	0,611	0,08	0,693	0,602
20113454/B	0,607	0,08	0,687	0,594
20114166/A	2,975	0,07	3,042	3,113
20114166/B	2,971	0,06	3,034	3,090
20114167/A	1,248	0,14	1,389	1,502
20114167/B	1,215	0,13	1,345	1,505
20114168/A	0,253	0,37	0,624	0,586
20114168/B	0,247	0,34	0,589	0,599

Besluit:

- Monsters gedroogd bij 70°C resulteren in een onderschatting van het werkelijke totaal N gehalte omwille van vervluchtiging van ammonium. Bij deze monsters kon het totaal N gehalte wel afgeleid worden uit de som van het N-gehalte + ammonium gehalte.
- Indien de monsters voorafgaandelijk kunnen gedroogd worden (indien ammonium gehalte verwaarloosbaar is) en aansluitend verijnd worden < 1 mm, resulteert dit in een meer homogeen monster. Een optie is om bij aanwezigheid van ammonium wijnsteenzuur aan het monster toe te voegen voorafgaandelijk aan het drogen
- Analyse van verse monsters is mogelijk indien de totaal N of Kjeldahl-N (bij afwezigheid van TON) destructiemethode wordt toegepast. De spreiding op de duplo analyses ligt wel hoger ($CV_R \pm 6\%$) dan bij analyses op gedroogde monsters ($CV_R \pm 2\%$).
- Het toepassen van de Dumas methode heeft als voordeel dat analyseresultaten in een korte tijdsperiode worden bekomen in vergelijking met de tijdrovende totaal N destructiemethode en Kjeldahl-N methode (omvat destructie, destillatie en meting). Echter de Dumas methode kan enkel worden uitgevoerd op gedroogde en verijnde monsters.

Voorstel methodiek voor vaste en pasteuze monsters:

- Monstervoorbehandeling:
 - o Bij afwezigheid van een relevant ammonium gehalte (bv. compost): drogen bij 70°C en verijnen < 1 mm
 - o Bij aanwezigheid van ammonium:
 - Homogenisatie van vers monster en analyse van vers monster
 - Drogen met wijnsteenzuur en verijnen < 1 mm
- Destructie en analyse:
 - o Bij afwezigheid van nitraten of TON ($= NO_3 + NO_2$):
 - Verse monsters: Kjeldahl-N destructie
 - Gedroogde monsters: Dumas methode of Kjeldahl-N destructie
 - o Bij aanwezigheid van nitraten of TON:
 - Verse monsters: totaal N destructie (gewijzigde Kjeldahl-N)

- Gedroogde monsters: Dumas methode of totaal N destructie (gewijzigde Kjeldahl-N) of Kjeldal-N + TON

Consequenties/knelpunten:

- Bij de uitvoering van de totaal N destructie dient nog nagegaan te worden of bij hoge concentraties aan nitraten deze volledig worden omgezet naar ammonium.
- Bij aanwezigheid van nitraten en toepassing van de methodiek [Kjeldal-N + TON] dient de invloed van het nitraatgehalte op de Kjeldahl-N bepaling nagegaan te worden.
- Uniformisatie van de eenheden voor de CMA en BAM methoden.
- Naar evaluatie van nieuwe technologieën is het zeker aan te bevelen om de suspensiemethode met chemiluminescentiedetectie te evalueren. Door het uitvoeren van een beperkte monstervoorbehandeling (intens mixen van de aangemaakte suspensie) is het mogelijk om analysetoestellen te gebruiken die eveneens inzetbaar zijn voor het uitvoeren van wateranalyses en bovendien automatiseerbaar zijn wat de snelheid van de analyse en de uiteindelijke kostprijs van de analyse ten goede komt.

Bij de *vloeibare digestaten* werden de analyses in duplo uitgevoerd op de verse monsters na mixen met de ultra-turrax. Ongeveer 1 à 2 g monsters werd als testportie genomen. Het N-gehalte werd bepaald volgens de totaal N methode i.e. destructie met zwavelzuur/salicylzuur mengsel met katalysator ($K_2SO_4 + CuSO_4$) en toevoeging van thiosulfaat. Het destillaat werd opgevangen in 0.1N H_2SO_4 en geanalyseerd met het doorstroomanalysesysteem.

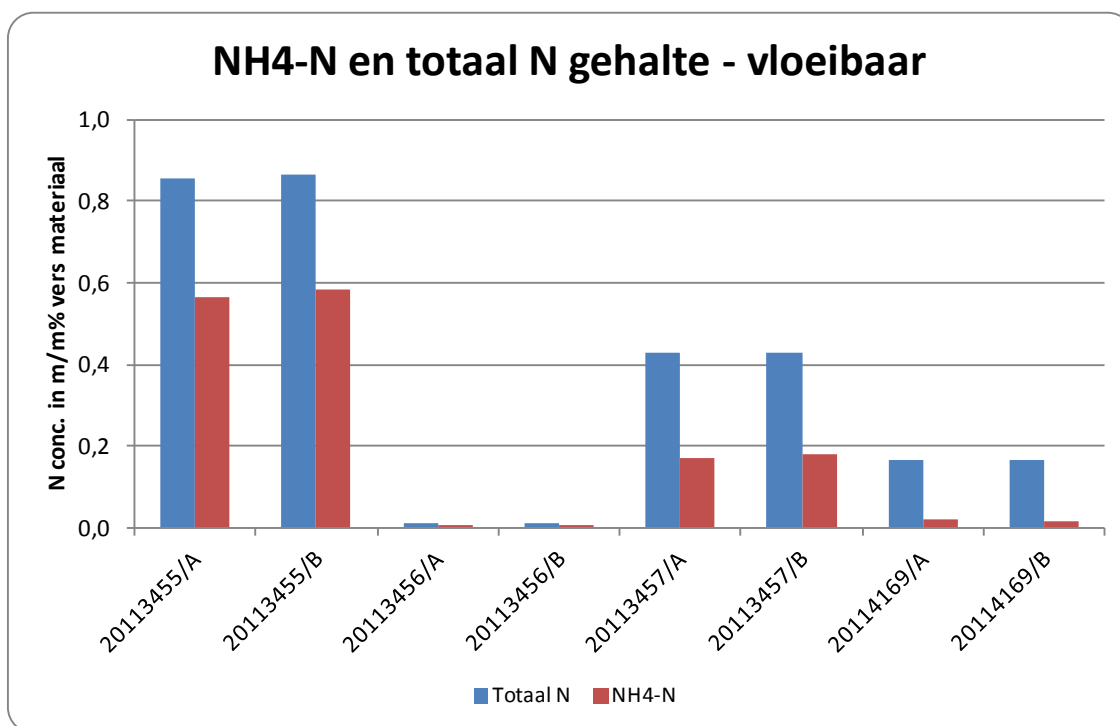
De bekomen resultaten zijn weergegeven Tabel 14. Bij berekening van de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) uit de duplo resultaten worden voor totaal N CV_R waarden van 1.7% bekomen. Bij de uitvoering van de proef werden geen specifieke problemen vastgesteld.

Tabel 14 Resultaten totaal-N van vloeibare digestaten

	Totaal N m/m % vers mat.	Ammonium-N* m/m % vers mat.
20113455/A	0,857	0,565
20113455/B	0,864	0,583
20113456/A	0,009	-
20113456/B	0,010	-
20113457/A	0,428	0,170
20113457/B	0,428	0,178
20114169/A	0,168	0,019
20114169/B	0,166	0,018

* Resultaten cfr CMA methode, berekend met een dichtheid van 1 kg/l

In Figuur 23 worden de resultaten voor totaal N weergegeven in relatie met het ammonium-N gehalte (bepaald volgens de CMA methode). Uit deze gegevens valt af te leiden dat het gehalte aan ammonium-N een substantiële bijdrage kan leveren aan het totaal N gehalte. Bijgevolg is het aan te bevelen om vloeibare digestaten als dusdanig (na homogenisatie en mixen) te analyseren.



Figuur 23 Resultaten totaal-N en ammonium-N van vloeibare digestaten

Besluit:

- Vloeibare digestaten worden bij voorkeur als dusdanig bepaald na homogenisatie en mixen. Een representatief monster kan genomen worden en de kans op mogelijke verliezen van ammonium worden geminimaliseerd.

Voorstel methodiek voor vloeibare monsters:

- Monstervoorbehandeling:
 - o Analyse van vers monster
- Destructie en analyse:
 - o Bij afwezigheid van nitraten of TON ($= \text{NO}_3 + \text{NO}_2$): Kjeldahl-N destructie
 - o Bij aanwezigheid van nitraten of TON: totaal N destructie (gewijzigde Kjeldahl-N)

Consequenties/knelpunten:

- Uniformisatie van de eenheden voor de CMA en BAM methoden.
- Naar evaluatie van nieuwe technologieën is het zeker aan te bevelen om de suspensiemethode met chemiluminescentiedetectie te evalueren. Door het uitvoeren van een beperkte monstervoorbehandeling (intens mixen van de aangemaakte suspensie) is het mogelijk om analysetoestellen te gebruiken die eveneens inzetbaar zijn voor het uitvoeren van wateranalyses en bovendien automatiseerbaar zijn wat de snelheid van de analyse en de uiteindelijke kostprijs van de analyse ten goede komt.

3.12. ANALYSERESULTATEN ONZUIVERHEDEN > 2 MM EN STEENTJES > 5 MM

De methode is beschreven in CMA/2/IV/11. Vers analysemateriaal werd gedurende 24 uur gedroogd bij $70 \pm 5^\circ\text{C}$. Het luchtdroog staal wordt op een zeef van 5 mm gebracht, die bovenop een zeef van 2 mm geplaatst is. Het materiaal wordt met de hand bewerkt teneinde de aan elkaar klevende deeltjes los te maken. De zeefrest van 5 mm wordt uitgespreid op een papier. Met een

pincet worden de steentjes groter dan 5 mm uitgehaald, gereinigd van de eraan klevende organische deeltjes, gewogen en weggegooid. De zeefrest van 2 mm wordt bijgevoegd bij de uitgespreide zeefrest van 5 mm. Metalen deeltjes, glas en kunststof worden er uitgehaald, gereinigd van de eraan klevende organische deeltjes en gewogen.

Tijdens het uitvoeren van deze proef werd voornamelijk gekeken naar de praktische uitvoerbaarheid ervan en was het uiteindelijke resultaat van ondergeschikt belang. Door de samenstelling van de digestaten (oa. donkere kleur, textuur) is het niet altijd evident om onzuiverheden te traceren. In Tabel 15 is per monster een beschrijving gegeven over de uitvoerbaarheid van de proef. De resultaten zijn visueel waarneembaar in Figuur 24 t.e.m. Figuur 26.

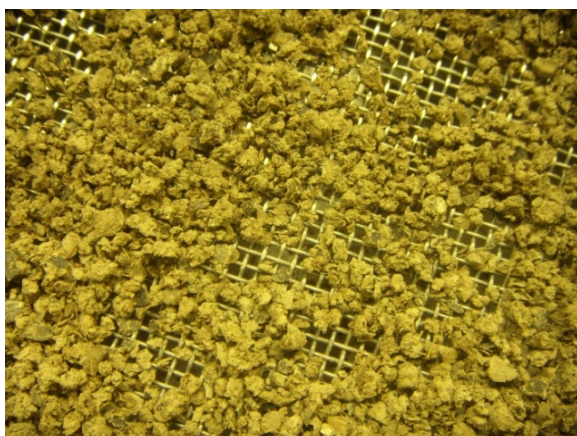
Tabel 15 Beschrijving praktische uitvoerbaarheid en knelpunten per monster

Monster	Textuur	Voorbehandeling	Beschrijving praktische uitvoerbaarheid	Figuur
20113452	Pasteus, steekvast	Voordrogen bij 70°C	Visuele controle op onzuiverheden is mogelijk, maar de vaststelling van zand en steentjes is een probleem.	Figuur 24 Links
20113453	Pasteus, steekvast	Voordrogen bij 70°C	Visuele controle op onzuiverheden is mogelijk, maar de vaststelling van zand en steentjes is een probleem.	Figuur 24 Rechts
20113454	Pasteus	Voordrogen bij 70°C	Bij drogen worden vaste harde brokken gevormd, zeer moeilijk nog te zeven (praktisch niet mogelijk)	Figuur 25 Links
		Rechtstreeks zeven	Ongedroogd materiaal blijft bij zeven in de zeef plakken; moeilijk te controleren op onzuiverheden.	Figuur 25 Rechts
20113455	Vloeibaar	Rechtstreeks zeven	Het volledige monster loopt door zeef van 5 mm; op de zeef van 2 mm blijft nog veel residu (zwart gekleurd) achter dat moeilijk te controleren is op onzuiverheden.	Figuur 26 Links
20113456	Vloeibaar (< 2% DS)	Rechtstreeks zeven	Het volledige monster loopt door zeef van 5 en 2 mm.	
20113457	Vloeibaar	Rechtstreeks zeven	Het volledige monster loopt door zeef van 5 mm; op de zeef van 2 mm blijft nog veel residu (zwart gekleurd) achter dat moeilijk te controleren is op onzuiverheden.	
20114166	Vast (korrels)		Het materiaal is pas zeefbaar als het voorafgaandelijk wordt gebroken/gemalen. Het is moeilijk te controleren op onzuiverheden.	

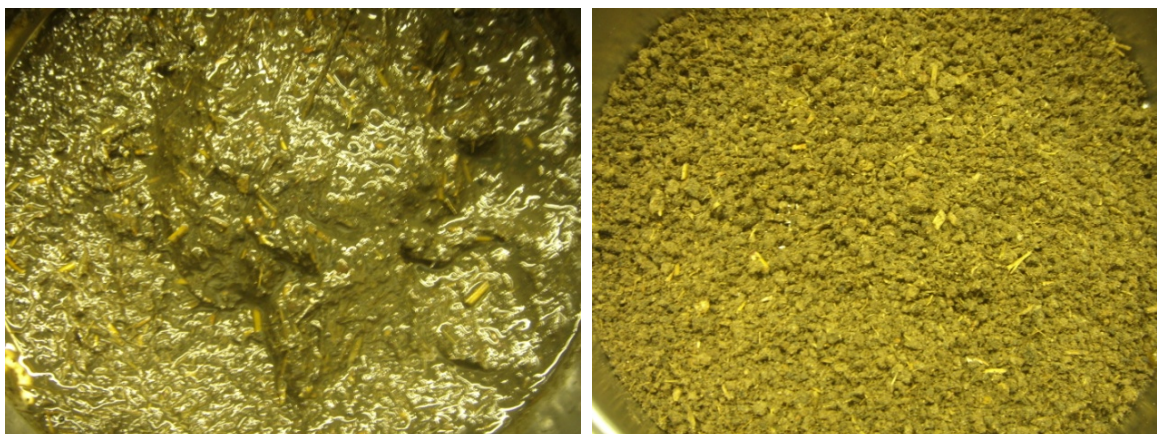
Monster	Textuur	Voorbehandeling	Beschrijving praktische uitvoerbaarheid	Figuur
20114167	Vast	Rechtstreeks zeven	Ongedroogd materiaal blijft bij zeven in de zeef plakken; moeilijk te controleren op onzuiverheden.	Figuur 26 Rechts
20114168	Vloeibaar	Rechtstreeks zeven	Het volledige monster loopt door zeef van 5 en 2 mm.	
20114169	Vloeibaar	Rechtstreeks zeven	Het volledige monster loopt door zeef van 5 en 2 mm.	



Figuur 24 L: Monster 20113452 (tussen 2 en 5 mm) – R: Monster 20113453 (op 5 mm zeef)



Figuur 25 Monster 20113454 - L: gedroogd 70°C mm – R: vers materiaal (op 5 mm zeef)



Figuur 26 L: Monster 20113455 (tussen 2 en 5 mm)– R: Monster 20114167 (tussen 2 en 5 mm)

Op basis van deze bevindingen kan gesteld worden dat bij het uitvoeren van deze proef op digestaten praktische problemen kunnen optreden:

- Bij het drogen kunnen pasteuze monsters te hard worden zodat zeven niet meer mogelijk is;
- Bij niet gedroogde pasteuze en vaste monsters kunnen de zeven dichtslippen;
- Bij digestaatmonsters is omwille van de heterogeniteit/donkere kleur het moeilijk om onzuiverheden/steentjes te selecteren en te verwijderen
- Bij vloeibare monsters is het mogelijk om deze proef uit te voeren op het niet gedroogde materiaal. Bij sommige vloeibare digestaten blijft nog veel residu (zwart/donker gekleurd) achter dat moeilijk te controleren is op onzuiverheden.

Besluit:

- Bij digestaatmonsters kunnen praktische problemen optreden bij het uitvoeren van de proef die moeilijk kunnen ondervangen worden. Bijgevolg kan de spreiding op het analyseresultaat groot zijn.
- Niettegenstaande de moeilijkheden die kunnen optreden in de praktijk, is het mogelijk om beduidende hoeveelheid onzuiverheden en/of stenen te onderscheiden.
- Voor vloeibare digestaten is het ook een optie om de proef uit te voeren op het niet gedroogde digestaat.
- CMA/2/IV/11 sluit aan bij de directe analyse zonder wassen van de Europese normmethode prEN 16202.

Voorstel:

- CMA/2/IV/11 behouden met referentie naar de Europese normmethode prEN 16202.
- Opnemen van praktische tips in de CMA procedure na overleg in werkgroep.

3.13. BEPALING VAN DE ZUURSTOFCONSUMPTIE

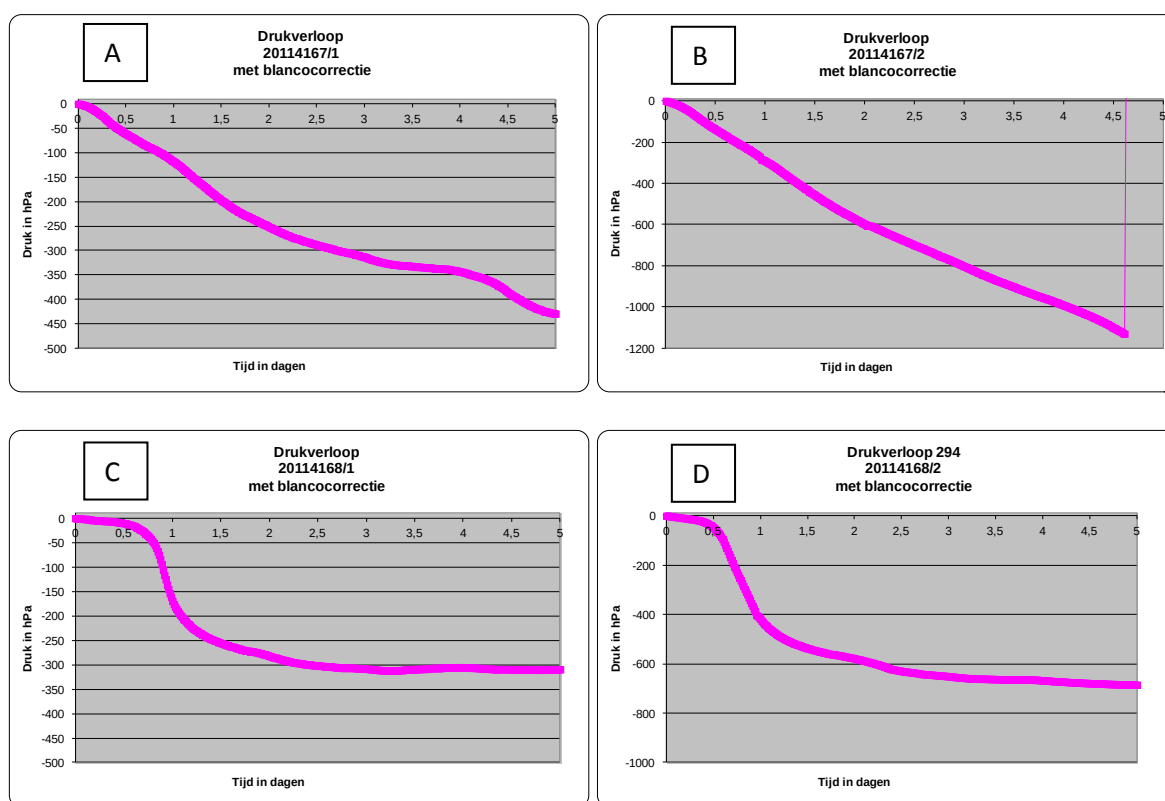
In deze studie werd de zuurstofconsumptie bepaald van 2 digestaten i.e. vast digestaat (20114167) en een vloeibaar digestaat (20114168). Van elk monster werd een duplo analyse uitgevoerd met een verschillende intake hoeveelheid (± 11 g monster en ± 23 g monster).

De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 16 en Figuur 27. Bij een intake hoeveelheid van ± 23 g was het noodzakelijk om tussentijds het systeem te ontluchten wegens te grote drukval. Dit is

in rekening gebracht voor de bepaling van de totale drukvermindering. Voor digestaten is het zeker noodzakelijk om op regelmatige tijdstippen te verifiëren of een ontluchting dient uitgevoerd te worden.

Volgens de CMA methode dient de pH waarde op het einde van de proef gesitueerd te zijn tussen pH 5.8 en 8.2. Bij het 2^{de} monster is er een kleine overschrijding van deze pH waarde niettegenstaande de beginwaarde van de pH gesitueerd was rond pH 7 à 7.5.

De duplo analyses van monster 20114168 zijn in goede overeenstemming. Het nemen van een representatieve portie van dit vloeibaar monster is praktisch goed uitvoerbaar. Bij het vaste monster daarentegen is het nemen van een representatief deelstaal moeilijker wat resulteert in meer uiteenlopende resultaten. Ook de eind pH van dit monster is verschillend bij de duplo metingen.



Figuur 27 Zuurstofconsumptie van een vast en vloeibaar digestaat

Legende:	A: 20114167/1(vast)	C: 20114168/1 (vloeibaar)
	B: 20114167/2 (vast)	D: 20114168/2 (vloeibaar)

Tabel 16 Analyseresultaten voor de zuurstofconsumptie van een vast en vloeibaar digestaat

	Matrix	OS % ns	intake g	Zuurstofconsumptie mmol/kg OS/uur	eind pH	Opmerking
20114167/1	Vast	30,3	11,97	40	7,5	
20114167/2		30,3	22,59	59	6,7	2x ontluchten wegens te hoge drukval
20114168/1	Vloeibaar	6,4	11,43	182	8,7	
20114168/2		6,4	24,60	184	8,7	1x ontluchten wegens te hoge drukval

Besluit:

- Bij (reactieve) digestaat monsters volstaat het om de monsterhoeveelheid te beperken tot ± 10 g.
- Bij deze analyses werd vastgesteld dat bij het vaste digestaatmonster een grotere spreiding van het analyseresultaat optreedt, mogelijks toe te schrijven aan de heterogeniteit van het monster.

Voorstel:

- CMA/2/IV/25 aanvullen: bij opstart van de proef dient de pH bijgesteld te worden in de range van pH 7 à 7.5 om op het einde van de proef te eindigen tussen pH 5.8 en 8.2.
- Opnemen van praktische tips in de CMA procedure na overleg in werkgroep.

HOOFDSTUK 4. BESLUIT

Voor de analyse van digestaten wordt momenteel verwezen naar de CMA methoden voor compost. Voor de organische parameters werd reeds vastgesteld dat deze methoden niet volstonden en werden in het CMA aanpassingen aangebracht. Voor de anorganische parameters worden eveneens problemen geconstateerd zowel naar de relevantie van sommige parameters als naar de bruikbaarheid van de analysemethode incl. monstervoorbehandeling, destructie en analyse (oa. ammonium).

In een eerste fase werd een inventarisatiestudie uitgevoerd van de beschikbare methoden per erkenningsparameter (CMA methoden, BAM methoden⁷, Europese en Internationale normmethoden) en werd hiervan een korte beschrijving gegeven om alzo de mogelijke verschillen in kaart te brengen.

Gezien digestaten in verschillende stromen kunnen ingedeeld worden (oa. dunne fractie digestaat, dikke fractie digestaat, ruw digestaat, concentraat), werd er getoetst of de parameter relevant is voor de diverse matrixtypes (vast, pasteus, vloeibaar met droge stof > en < 2%) binnen de matrix meststoffen/bodemverbeterende middelen.

Vervolgens werd een evaluatie van de verschillende analysemethoden uitgevoerd waarbij werd aangegeven welke methode voor een welbepaalde parameter de voorkeur geniet. Er werd geopteerd om de nieuwe Horizontal (draft) normmethoden en/of Europese normmethoden voor bodemverbeterende middelen maximaal mogelijk te weerhouden. De haalbaarheid naar uniformisatie met de BAM methoden werd steeds meegenomen. Telkens werd aangegeven of dit bepaalde consequenties heeft op de bestaande CMA methode (voor compost) naar uitvoering en/of naar het uiteindelijke analyseresultaat. De resultaten zijn beschreven in HOOFDSTUK 2.

Op basis van de resultaten van de inventarisatiestudie werden vergelijkende testen uitgevoerd. In overleg met VLACO werden een 10-tal monsters (eindproducten) geselecteerd (ifv matrix) en werden de relevante parameters in duplo geanalyseerd volgens de huidige en/of aangepaste methoden. Relevante parameters zijn oa. droge stof, organische stof, pH(water), geleidbaarheid, metalen en totaal P, ammonium-N, nitraat-N, totale N, onzuiverheden > 2 mm/ steentjes >5 mm en zuurstofconsumptie (OxitypTM). Op basis van de bekomen resultaten werd per parameter :

- een voorstel van aangepaste CMA methodiek beschreven,
- welke consequenties dit heeft op de huidige CMA methode en/of het analyseresultaat,
- mogelijkheden/problemen naar uniformisatie met BAM methode, en
- werden mogelijke knelpunten in kaart gebracht.

Alle analyseresultaten en besluiten zijn beschreven in HOOFDSTUK 3.

De bekomen resultaten en bevindingen zullen worden voorgelegd en besproken binnen de werkgroep Meststof/Bodemverbeterende middelen.

LITERATUURLIJST

-
- ¹ Compendium voor monsterneming en analyse (CMA) in uitvoering van het afvalstoffendecreet en het bodemsaneringsdecreet, <http://www.emis.vito.be/referentielabo-ovam>.
- ² Bemonsterings- en analysemethodes voor mest, bodem en veevoeder in het kader van het Mestdecreet (BAM), <http://www.emis.vito.be/referentielabo-vlm>.
- ³ C. Vanhoof, Groep An en K. Tirez, *Project Horizontal – Anorganische resultaten*, VITO rapport 2007/MIM/R/182.
- ⁴ C. Vanhoof, Groep AN, V. Corthouts en K. Tirez, *Best Beschikbare Technieken voor de bepaling van anionen en kationen in water in het kader van de erkenningen*, VITO rapport 2008/MIM/R/006.
- ⁵ EN 13650 Soil improvers and growing media - Extraction of aqua regia soluble elements.
- ⁶ NEN 7431:1998 Dierlijke mest en mestproducten - Monstervoorbehandeling door mengen, drogen en malen - Stapelbare mest.
- ⁷ Bemonsterings- en analysemethodes voor mest, bodem en veevoeder in het kader van het Mestdecreet (BAM), <http://www.emis.vito.be/referentielabo-vlm>.