

(Contract 031316)

Bepaling van organische stof/koolstof in vaste stoffen

Finaal rapport

C. Vanhoof en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de OVAM

2003/MIM/R/191

Milieumetingen

December 2003

INHOUDSTAFEL

INHOUDSTAFEL	1
OVERZICHT TABELLEN	2
OVERZICHT FIGUREN	2
DEFINITIES EN AFKORTINGEN	2
SAMENVATTING	3
1 INLEIDING	5
2 WAT IS ORGANISCH MATERIAAL?	6
3 VLAAMSE WETGEVING	10
4 BEPALING VAN ORGANISCHE STOF/KOOLSTOF IN VASTE STOFFEN	14
4.1 ALGEMEEN	14
4.1.1 <i>Natte oxidatiemethode</i>	14
4.1.2 <i>Droge oxidatiemethoden</i>	15
4.1.3 <i>Analytische vergelijking dichromaat – TOC methode</i>	15
4.2 COMPENDIUMMETHODEN	17
4.2.1 <i>Gloeiverlies – CMA2/II/A.2</i>	17
4.2.2 <i>Elementaire analyse (TOC) – CMA2/II/A.7</i>	17
4.2.3 <i>Chemische oxidatie (dichromaatmethode) – CMA2/II/A.10</i>	17
4.2.4 <i>Bepaling van de organische stof en het koolstofgehalte in compost - CMA 2/IV/C.3</i>	18
4.3 BEPALING VAN ORGANISCHE STOF/KOOLSTOF IN BODEMS	18
4.3.1 <i>Belang van deze parameter</i>	18
4.3.2 <i>Normen en compendiummethoden</i>	21
4.3.3 <i>Omrekeningsfactor organische stof – organische koolstof</i>	22
4.3.4 <i>Literatuur</i>	22
4.3.5 <i>Besluit</i>	26
4.4 BEPALING VAN ORGANISCHE STOF/KOOLSTOF IN AFVAL/SLIB	26
4.4.1 <i>Belang van deze parameter</i>	26
4.4.2 <i>Normen en compendiummethoden</i>	27
4.4.3 <i>Literatuur</i>	28
4.4.4 <i>Besluit</i>	31
4.5 BEPALING VAN ORGANISCHE STOF IN COMPOST	32
4.5.1 <i>Belang van deze parameter</i>	32
4.5.2 <i>Normen en compendiummethoden</i>	32
4.5.3 <i>Organische stof – organische koolstof</i>	33
4.5.4 <i>Overzicht Vito studie: bepaling van organische stof in compost met en zonder TCA wassing</i> ..	33
4.5.5 <i>Besluit</i>	35
5 BEPALING VAN VERSCHILLENDE FRACTIES (ORGANISCH) KOOLSTOF	36
6 BESLUIT	38
REFERENTIES	40

OVERZICHT TABELLEN

Tabel 1: Vergelijking van de analytische methoden	3
Tabel 2: Samenstelling van organische stof in bodems.....	6
Tabel 3: Eigenschappen van humusbestanddelen.....	7
Tabel 4: Verdeling van van de TC en TOC gehalte over de gevaarlijke afvalstofgroepen...	30
Tabel 5: Bepaling van het organisch stofgehalte op vers materiaal (gew%).....	34
Tabel 6: Bepaling van organische stof op vers materiaal (gew%)	35
Tabel 7: Vergelijking van de analytische methoden	38

OVERZICHT FIGUREN

Figuur 1: Lineaire regressie van de resultaten bekomen na chemische oxidatie en na thermische destructie	23
Figuur 2: Resultaten van gloeiverlies en TOC bij industriële afvalmonsters.....	29
Figuur 3: Vergelijkende TOC analyseresultaten	30
Figuur 4: Schema ter karakterisering van organisch koolstof ²	37

DEFINITIES EN AFKORTINGEN

TC	Totale koolstof
TOC	Totaal organische koolstof
TIC	Totaal anorganische koolstof
OC	Organische koolstof
OS	Organische stof
Organische stof of materiaal	Totale hoeveelheid aan organische bestanddelen
DOC	Opgeloste organische koolstof

SAMENVATTING

Organische stof is een maat voor de hoeveelheid aan organische verbindingen. Al naargelang de aard van de organische stof kan het gehalte aan organische koolstof variëren. Wanneer de organische koolstof wordt bepaald, kan hieruit het gehalte aan organische stof berekend worden gebruikmakend van een empirische conversiefactor en omgekeerd.

De organisch stof/koolstof in vaste stoffen kan op verschillende manieren analytisch bepaald worden. Als analytische methoden onderscheiden we de natte oxidatie (dichromaatmethode) en de droge oxidatie (gloeiverlies en elementaire analyse (TOC)). In de Vlaamse wetgeving (Vlarebo, Vlarea, Vlarem II) wordt meermaals deze parameter opgenomen waarbij wordt verwezen naar de verschillende analysemethoden afhankelijk van de matrix. Het toepassen van deze verschillende methoden kan leiden tot problemen in een eenduidige interpretatie van de bekomen resultaten. In deze studie werd de gelijkwaardigheid van de verschillende meetmethoden nagegaan over de verschillende te toetsen matrices, om alzo tot aanbeveling te komen van een referentiemethode. Binnen deze studie werd als leidraad gehanteerd om te uniformiseren waar mogelijk, maar anderzijds te differentiëren waar noodzakelijk. Bovendien werd er naar gestreefd om zoveel mogelijk de Internationale en Europese standaarden te implementeren.

In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de belangrijkste voor- en nadelen van de 3 analytische bepalingmethoden.

Tabel 1: Vergelijking van de analytische methoden

	Gloeiverlies	Dichromaatmethode	Elementaire analyse
Meting	Organische stof	Organische koolstof	Organische koolstof
Conversiefactor OS/OC	-	Bodem: 1.72 Compost: 1.8 Afval: variabel	Bodem: 1.72 Compost: 1.8 Afval: variabel
Detectie	Massaverlies	Gevormde Cr ³⁺ (spectrofotometrisch) Overmaat Cr ₂ O ₇ ²⁻ (titratie)	Gevormde CO ₂
Selectiviteit voor C	Aselectief voor C	Aselectief voor C (bepaling van oxideerbaarheid)	Selectief voor C
Monstervoorbehandeling	Drogen	Drogen Malen	Drogen Malen
Monsterhoeveelheid	± 50 g	20-500 mg	10-20 mg, 50-100 mg bij < 0.5% C
Juistheid/specificiteit	+	++	+++
Interferentie	+++	++ (Fe ²⁺ , S ²⁻ , Cl)	+
Investering	+	+	+++
Moeilijkheid analyse	+	+++	++
Arbeidsintensiviteit	+	+++	++
Veiligheid	+	+++ (Gebruik van toxische stoffen)	++

+: het aantal geeft aan in hoeverre het betreffende kenmerk tot uiting komt

Bepaling van organische stof/koolstof in bodems. Gezien het belang van een correcte bepaling van het gehalte aan organische koolstof in bodems in het kader van de Vlarebo wetgeving, dient de meest betrouwbare bepalingsmethode hiervoor weerhouden te worden. Op basis van de beschikbare gegevens kan men stellen dat de *elementaire analysemethode* (TOC), conform de internationale standaard ISO 10694:1995, een rechtstreekse selectieve analyse toelaat van het koolstof gehalte en bijgevolg als referentiemethode de voorkeur geniet. De *dichromaatomethode* - de huidige referentiemethode - resulteert in vergelijkende analyseresultaten, maar strekt minder tot aanbeveling omwille van mogelijke interferenties en het gebruik van toxische stoffen; maar kan wel weerhouden worden als een gelijkwaardige alternatieve meetmethode. De *gloeiverliesmethode* kan niet toegepast worden omdat deze methode te sterk onderhevig is aan interferenties en geen accurate bepaling van het organisch koolstof gehalte toelaat.

Bepaling van organische stof/koolstof in afvalstoffen. Zoals kan afgeleid worden uit het wetgevend kader speelt bij de karakterisatie van afval de brandbaarheid van de afvalstof, wat kan vertaald worden als de hoeveelheid aanwezige organische koolstof een cruciale rol. De conversiefactor tussen de organische stof en organische koolstof is hier niet éénduidig en afhankelijk van het type afvalstof kan deze zeer uiteenlopend zijn. Op basis van de beschikbare gegevens kan men vanuit wetenschappelijk oogpunt stellen dat enkel de *elementaire analysemethode (TOC)*, conform de Europese standaard EN 13137: 2001, een rechtstreekse selectieve analyse toelaat van het koolstof gehalte. De *gloeiverliesmethode* kan slechts als een indicatieve, niet-gelijkwaardige methode aangewend worden. Deze methode is onderhevig aan interferenties wat op regelmatige basis resulteert in vals positieve meetwaarden voor het gehalte aan organische componenten (vooral bij metaalhoudende slibs).

Bepaling van organische stof in compost. In de beoordeling van de kwaliteit van compost, primeert eveneens het gehalte aan organische koolstof. Gezien het feit dat de verhouding (factor = 1.8) tussen organische stof en organisch koolstof weinig variabel is voor GFT- en groencompost, wordt geopteerd om de eenvoudig uitvoerbare *gloeiverliesmethode* gebaseerd op de Europese standaard EN 13039:2000 en zoals beschreven in het compendium CMA2/IV/C.3, te weerhouden als referentiemethode.

Samengevat kan gesteld worden dat als geharmoniseerde referentiemeetmethode voor bodem en afval de elementaire analysemethode (TOC) wordt aanbevolen en voor compost de gloeiverliesmethode.

Niettegenstaande zijn in de huidige Europese Beschikking 2003/C 20 E/16 betreffende 'Voorstel voor een beschikking van de Raad tot vaststelling van criteria en procedures voor het aanvaarden van afvalstoffen op stortplaatsen overeenkomstig artikel 16 en bijlage II van Richtlijn 1999/31/EG betreffende het storten van afvalstoffen' zowel de parameters LOI (gloeiverlies) als TOC (elementaire analyse) genormeerd.

1 INLEIDING

Het organisch stof/koolstof gehalte in vaste stoffen kan op verschillende manieren analytisch bepaald worden. De verschillende methoden zijn:

- chemische oxidatie (dichromaatmethode)
- gloeiverlies
- elementaire analyse of thermische destructie (TOC)

In de Vlaamse wetgeving wordt meermaals deze parameter opgenomen waarbij wordt verwezen naar verschillende analysemethoden afhankelijk van de matrix. Het toepassen van deze verschillende methoden kan leiden tot problemen in een eenduidige interpretatie van de bekomen resultaten.

In de *Vlarebo* wetgeving wordt als referentiemethode voor de bepaling van het gehalte aan organische koolstof in bodem een chemische oxidatie (dichromaatmethode) en een thermische destructie (TOC bepaling) beschreven.

In de *Vlarem II* wetgeving wordt in het kader van aanvaardbaarheidscriteria voor afvalstoffen op stortplaatsen de asrest methode (gloeiverlies) voorgeschreven ofwel de thermische destructie (TOC).

In de *Vlarea* wetgeving wordt in het kader van hergebruik van secundaire grondstoffen voor gebruik als bodem voor de bepaling van het organische stof verwezen naar de *Vlarebo* wetgeving (dichromaatmethode, TOC), voor gebruik als bodemverbeterend middel wordt echter verwezen naar compostmethode (gloeiverlies).

In de principieel goedgekeurde *Vlarem II* dd 18.02.2002 werd de Europese richtlijn 2000/76/EG in het kader van verbranding van afval geïmplementeerd. In deze richtlijn wordt de gloeiverlies methode en/of de thermische destructie (TOC) voorgeschreven.

Bedoeling van deze studie is om de gelijkwaardigheid van de verschillende meetmethoden na te gaan over de verschillende matrices, om alzo mogelijk tot aanbeveling te komen van een referentiemethode. Binnen deze studie werd als leidraad gehanteerd om te uniformiseren waar mogelijk, maar anderzijds te differentiëren waar noodzakelijk. Bovendien werd er naar gestreefd om zoveel mogelijk de Internationale en Europese standaarden te implementeren.

2 WAT IS ORGANISCH MATERIAAL?

Organisch materiaal (of stof) is een maat voor de totale hoeveelheid aan organische verbindingen. De samenstelling en de eigenschappen van organische stof verschilt sterk afhankelijk van de oorsprong. In de literatuur zijn heel wat gegevens bekend over het natuurlijk aanwezige organische materiaal in bodems (SOM: 'soil organic matter'). Over de eigenschappen van organische stof in afvalstoffen (assen) zijn veel minder gegevens bekend.

Natuurlijk organisch materiaal in bodems bestaat uit een mengsel van afbraakproducten afkomstig van plantaardige en dierlijke organismen en uit verbindingen die chemisch en biologisch worden aangemaakt.^{1,2} De belangrijkste componenten van de organische stof in bodems en het gemiddeld percentage waarin ze voorkomen zijn weergegeven in Tabel 2. Organisch materiaal kan, grosso modo, ingedeeld worden in 2 categorieën: humus- en niet-humusbestanddelen. Het organisch materiaal in bodems is hoofdzakelijk samengesteld uit humusbestanddelen. Humeuze stoffen zijn voornamelijk onoplosbaar en kunnen lange tijd in de bodem aanwezig blijven voordat ze worden omgezet door relatief langzame chemische en biologische oxidatieve afbraakprocessen.

Tabel 2: Samenstelling van organische stof in bodems

Verbinding	Voorkomen (%)
Koolwaterstoffen	10
N-componenten (eiwitten, peptide, aminozuren, aminosuikers, purines, pyrimidines, ...)	10
Alkanen, vetzuren, waxen, ...	10
Humusbestanddelen	65

Humusbestanddelen zijn opgebouwd uit drie fracties nl. de fulvozuren, de humuszuren en humine. Deze drie fracties zijn vergelijkbaar qua structuur, maar verschillen in reactiviteit. Humusbestanddelen zijn macromoleculaire complexen die een groot aantal functionele groepen (CO₂, OH, C=C, COOH, SH, CO₂H) bevatten die een belangrijke rol spelen in het vastleggen van zware metalen en organische microverontreinigingen in de bodem. Omwille van de specifieke combinatie van de verschillende groepen (voornamelijk OH en SH), bezitten de humusbestanddelen de eigenschap om complexen te vormen met bepaalde kationen. Zij worden tevens makkelijk geadsorbeerd door de klei en de oxiden in bodems. Algemene eigenschappen van de humusbestanddelen zijn beschreven in Tabel 3. De globale scheikundige samenstelling van fulvo- en huminezuren is vrij analoog, het belangrijkste onderscheid ligt in de polymerisatiegraad. Huminezuren hebben over het algemeen een hoger moleculair gewicht dan fulvozuren, terwijl de overige verschillen in samenstelling het gevolg zijn van de toegenomen graad van polymerisatie.

Een belangrijke eigenschap is de binding van zware metalen en organische verontreinigingen aan organische stof. Beiden zijn sterk (maar omgekeerd) afhankelijk van het gehalte aan reactieve groepen van de organische stof. De binding van zware metalen neemt af naarmate het gehalte aan reactieve groepen (O/C verhouding, polair organisch C) afneemt. Dit impliceert dat de binding van zware metalen afneemt van fulvozuren > humuszuren > humine. Bij organische verontreinigingen is de trend omgekeerd.

Tabel 3: Eigenschappen van humusbestanddelen

Eigenschap	Fulvozuren	Humuszuren	Humine
Polymerisatie		Toename	
Molecuulgewicht		Toename	
Koolstofgehalte		Toename	
Zuurtegraad	—————>	Afname	—————>
Metaalbinding		Afname	
Oplosbaarheid		Afname	
Hydrofobiciteit		Toename	
Binding PAK's/PCB's		Toename	

Alle reacties tussen het organisch materiaal en kationen (anorganisch, organisch) leiden tot de vorming van wateroplosbare en wateronoplosbare complexen. Een deel van de humeuze stoffen blijven in oplossing, voornamelijk kleinere organische zuren, fulvozuren en metaal-fulvozuur complexen. Hogere stabiliteitsconstanten, en dus een lagere graad van oplosbaarheid, wordt bekomen met humuszuren en deze zijn metaalafhankelijk. Bovendien neemt de stabiliteit van metaalcomplexen met fulvozuren en humuszuren meestal toe met stijgende pH van 3 tot 7. De fulvo- en humuszuren vervullen in gronden bijgevolg een mobilizerende rol voor de meeste sporenelementen, alhoewel zij een duidelijke preferentie vertonen voor metaalionen zoals Cu^{2+} , Pb^{2+} en Fe^{3+} . Huminezuren daarentegen vertonen een meer ingewikkeld interactie- en oplosbaarheidspatroon. Fulvozuren zijn onoplosbaar in zuur en alkalisch milieu, humuszuren zijn onoplosbaar in zuur milieu en lossen geleidelijk op bij toenemende pH. Huminezuren zijn onoplosbaar in zowel alkalisch als zuur milieu.³ Het organisch materiaal en sommige afbraakproducten kunnen bovendien fungeren als reductans en dragen bij tot de mobilizatie van sommige elementen. Voorbeelden zijn reducties van Fe^{3+} naar Fe^{2+} , Hg^{2+} naar Hg^0 , Cr^{6+} naar Cr^{3+} .

Fulvozuren komen voornamelijk voor in arme zure bodems met lage biologische activiteit, humuszuren zijn aanwezig in zwak zure en neutrale bodems met hoge biologische activiteit, en humine komt in alle bodemtypes voor.

Samengevat kan gesteld worden dat het organisch materiaal van de bodem een belangrijke factor is die het gedrag van sporenelementen beïnvloedt. De fulvozuurfractie vormt voornamelijk oplosbare complexen met metaalionen en verhoogt aldus de mobiliteit. Huminezuren daarentegen vormen hoofdzakelijk onoplosbare complexen en kunnen beschouwd worden als een organische pool voor verschillende sporenelementen.

Organische stof in afvalstoffen. Van de eigenschappen van organische stof in afvalstoffen is minder bekend. Deze afvalstoffen bestaan uit een breed gamma aan diverse stoffen en zijn moeilijker karakteriseerbaar. Het gehalte aan organische stof dient bepaald te worden enerzijds in het kader van exploitatie van verbrandingsinstallaties en anderzijds in het kader van het storten van afvalstoffen op categorie 1-stortplaatsen.

Restproducten van huisvuilverbrandingsinstallaties, i.e. bodemassen, bestaan voor circa 50% uit amorfe massa en het overige deel uit andere materialen zoals glas, puin/keramiek, slakachtig materiaal, ijzer, non-ferro en onverbrand organisch materiaal. Het organisch materiaal, afkomstig van onverbrand huisvuil, bestaat voornamelijk uit cellulose, lignine, planten vezels en plastics. Meer gedetailleerde studies naar de samenstelling van organische

stof in bodemmassen toonden aan dat deze grotendeels bestaat uit cellulose, een gedeelte lignine, een fractie klein-moleculaire water-oplosbare verbindingen alsook een fractie hoog-moleculaire (humus/fulvozuur-achtige) water-oplosbare verbindingen.² Indien een onvolledige verbranding optreedt, kunnen de bodemmassen nog een aanmerkelijke hoeveelheid afbreekbare organische stof bevatten. Deze organische stoffen volgen, na het storten, verschillende afbraakprocessen waarbij ze volledig omgezet worden. Deze processen functioneren als voedingsbodem voor verschillende aërobe en anaërobe microorganismen. Indien er dus een onvolledige verbranding optreedt, dient het verbrandingsproces geoptimaliseerd te worden of het afval dient met de passende techniek voorbehandeld te worden.

In het kader van het aanvaarden van afvalstoffen op een categorie 1–stortplaats dient eveneens het gehalte aan organische stof bepaald te worden. In eerste instantie wordt voorkomen dat biologisch afbreekbare afvalstoffen op de stortplaats terecht komen en aanleiding zijn voor biologisch afbraakactiviteit en voor een biologisch belast percolaat. In laboratoriumexperimenten werd immers aangetoond dat organisch materiaal in bodemmassen onder basische condities kan degraderen.⁴ Tegelijkertijd daalde de pH van bodemas extracten van 10.5 naar 8.3 na een incubatietijd van 336 uren. Hieruit werd afgeleid dat de microbiologische degradatie van organische stof de mobilisatie van zware metalen kan versnellen omdat de pH één van de belangrijkste parameters is die het uitlooggedrag van zware metalen beïnvloeden. Bijgevolg kan men verwachten dat de concentraties aan zware metalen stijgen bij dalende uitloog pH. Daarnaast kan de organische stof invloed hebben op het lange termijn gedrag van vaste afvalstoffen wat betreft de complexatie en de mobilisatie van metalen met organische verbindingen.

In tweede instantie wordt getracht de nuttige toepassing van afvalstoffen als secundaire grondstoffen te bevorderen.

Tenslotte kan op basis van het organisch stof gehalte worden nagegaan welke verwerkingswijze voor de betreffende afvalstof het meest geschikt is waarbij het verbranden van de afvalstof de voorkeur draagt. De parameter organische stof is een eerste aanwijzing om het nut van het verbranden van de afvalstof na te gaan.

*Organische stof in compost.*⁵ De organische stof is zonder meer het belangrijkste bestanddeel van compost. De gunstige eigenschappen van compost als bodemverbeterend middel zijn bijna allemaal terug te brengen tot de hoge aanwezigheid van stabiele organische stof in compost. Organische stof maakt de bodem vruchtbaarder. Meer organische stof verhoogt de bodemcapaciteit zowel voor water als voor voedingsstoffen. Zeker in zandgronden is dit van enorm belang. In lemige gronden maakt toevoeging van organische stof de bodem gemakkelijker bewerkbaar. De bodem verhardt minder snel. Water kan er gemakkelijker indringen en geabsorbeerd worden waardoor er minder erosie optreedt. Bodems met toegevoegde compost warmen sneller op. In tegenstelling tot de organische stof uit dierlijke meststoffen is de organische stof uit compost erg stabiel. Ze blijft lang in de bodem aanwezig waardoor de gunstige effecten van de organische stof lang aanwezig blijven.

De inhoud aan organische stof in GFT- en groencompost schommelt gemiddeld tussen 20 en 25% van het verse product. Compost is het stabiele eindproduct van een gecontroleerde compostering. Het plantenmateriaal wordt tijdens het composteringsproces door bacteriën en schimmels afgebroken en omgevormd tot stabiele humus. Hierdoor heeft compost een hoog gehalte aan stabiele organische stof. De humusfracties die men tijdens de compostering vormt, kan men zoals bij bodems klassificeren in humuszuren, fulvzuren en humine. Tijdens het composteringsproces stijgt het gehalte aan humuszuren wat duidt op

een afbraak van organisch materiaal.⁶ De humificatie verhouding berekend uit de humuszuurfractie en fulvozuurfractie, neemt toe tijdens de compostering. Verhoudingen van meer dan 1 duiden op een hogere graad van stabiliteit.

3 VLAAMSE WETGEVING

In de Vlaamse wetgeving is de parameter organisch materiaal/koolstof in vaste stoffen meermaals opgenomen. Het wettelijk kader hieromtrent wordt hieronder beschreven waarbij telkens een verwijzing wordt gemaakt naar het betreffende parameterpakket van de erkenningen.

1. VLAREM II: Besluit van de Vlaamse regering houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne (VLAREM II), B.S. 31 juli 1995.⁷

Huidig wettelijk kader

Afdeling 5.2.4 Stortplaatsen van afvalstoffen in of op de bodem

Subafdeling 5.2.4.1. De aanvaarding van afvalstoffen op de stortplaats

Art. 5.2.4.1.3. §3 Onverminderd de hierboven gestelde bepalingen dienen de op een categorie 1 stortplaats aangevoerde afvalstoffen steeds te beantwoorden aan volgende criteria:

5. Verlies door uitgloeijing van het droge bestanddeel van de afvalstof tengevolge van de ontbinding van organische stoffen, uitgezonderd vaste polymeren en asfalt: ≤ 10 gewichtsprocent;

ofwel

Totaal organische koolstof, uitgezonderd de koolstof vervat in vaste polymeren en asfalt, op het droge bestanddeel van de afvalstof: $\leq 6\%$;

Voor de toepassing van deze bepalingen wordt met vaste polymeren bedoeld de kunststoffen in vaste vorm zoals folies, granulaten, voorwerpen, vast brokken;

Aanbevolen analysemethoden:

- **gloeiverlies: DIN 38414.S3, AAC 2/II/A.2**
- **totaal organisch koolstof: AAC 2/II/A.7**

Deze aanbevolen methoden zijn opgenomen in het afvalstoffenanalysecompendium uitgegeven door de OVAM.

Wettelijk kader in ontwerp

Op 13 juli 2001 keurde de Vlaamse regering een voorstel tot wijziging van Vlarem I en II om de Vlaamse milieureglementering in overeenstemming te brengen met de Europese richtlijn 1999/31/EG in verband met het storten van afvalstoffen definitief goed. In de Europese richtlijn 1999/31/EG betreffende het storten van afvalstoffen wordt onderscheid gemaakt tussen drie klassen stortplaatsen:

- stortplaatsen voor gevaarlijke afvalstoffen
- stortplaatsen voor ongevaarlijke afvalstoffen
- stortplaatsen voor inerte afvalstoffen

Momenteel wordt de Europese beschikking 2003/C 20 E/16 betreffende 'Voorstel voor een beschikking van de Raad tot vaststelling van criteria en procedures voor het aanvaarden van afvalstoffen op stortplaatsen overeenkomstig artikel 16 en bijlage II van Richtlijn 1999/31/EG betreffende het storten van afvalstoffen', geïmplementeerd in Vlarem II. In deze beschikking is de parameter organisch materiaal/koolstof meermaals vastgelegd als

grenswaarde of criteria voor de voor verschillende stortplaatsklassen aanvaardbare afvalstoffen:

- Grenswaarden voor afvalstoffen die aanvaardbaar zijn op stortplaatsen voor inerte afvalstoffen – grenswaarden voor totaalgehalten aan organische parameters:
TOC: 30000 mg/kg
- Criteria voor gevaarlijke afvalstoffen die aanvaardbaar zijn op stortplaatsen voor ongevaarlijk afvalstoffen overeenkomstig artikel 6, onder c), punt iii)ⁱ:
TOC: 5%
- Criteria voor afval dat aanvaardbaar is op stortplaatsen voor gevaarlijke afvalstoffen:
LOI (loss of ignition of gewichtsverlies bij gloeien): 10%
TOC (totaal organisch koolstof): 6%

Analysepakket erkenningen:

Parameterpakket 1: Aanvaardbaarheidscriteria voor afvalstoffen op stortplaatsen: TOC

2. VLAREBO: Besluit van de Vlaamse regering 5 maart 1996 houdende vaststelling van het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering (VLAREBO), B.S. , 27 maart 1996.⁸

Hoofdstuk 5: Bodemsaneringsnormen en achtergrondwaarden

Afdeling 1 – Bodemsaneringsnormen

Artikel 32. Om te kunnen oordelen of bodemverontreiniging de bodemsaneringsnormen overschrijdt, moeten alle analyses uitgevoerd worden volgens de methodes, vastgesteld in bijlage 5, of volgens een methode die door de OVAM gelijkwaardig wordt verklaard.

Afdeling 2 – Achtergrondwaarden

Artikel 34. Bij vergelijking van de gemeten concentraties aan de achtergrondwaarden dienen alle analyses uitgevoerd te worden volgens de methodes, vastgesteld in bijlage 5, of volgens een methode die door de OVAM gelijkwaardig wordt verklaard.

Bijlage 5: Methodes voor de analyse van monsters

Organisch materiaal: CMA 2/II/A.7 (TOC)

CMA 2/II/A.10 (dichromaatmethode)

In de Vlarebo wetgeving zijn deze methoden verplicht toe te passen.

Analysepakket erkenningen:

Parameterpakket 2: Bodem: Organisch materiaal:

- TOC methode
- Dichromaatmethode

waarbij het gehalte aan organisch materiaal wordt gerapporteerd als % C x 1.72

ⁱ Betreft stabiel, niet-reactief afval

3. VLAREA: Besluit van de Vlaamse regering 17 december 1197 tot vaststelling van het Vlaams reglement inzake afvalvoorkoming en –beheer (VLAREA) B.S., 16 april 1998.⁹

Bijlage 4.2.1 Voorwaarden inzake samenstelling en gebruik als meststof of bodemverbeterend middel (kalkas, GFT- en groencompost, behandeld slib, filterkoek, staalslakken,...)

Subbijlage 4.2.1.C Specifieke voorwaarden voor gebruik van behandeld slib als meststof of bodemverbeterend middel.

3° Analyse behandeld slib

De analyse gebeurt volgens methoden opgenomen in het afvalstoffenanalysecompendium van de OVAM

5° Bodemanalyse

De analyse gebeurt volgens methoden opgenomen in het afvalstoffenanalysecompendium van de OVAM (Ref. D/1992/5024/3).

Bijlage 4.2.3 Voorwaarden inzake samenstelling en concentratie van verontreinigende stoffen voor gebruik als bodem

Voor de bepalingen worden de methoden opgenomen in het Afvalstoffenanalysecompendium uitgegeven door de OVAM (ref. D/1992/5024/3) aanbevolen.

Analysepakket erkenningen:

Parameterpakket 3: Secundaire grondstoffen: Organische stof:

- TOC en dichromaatmethode: voor gebruik als bodem
- Gloeiverlies: voor gebruik als meststof of bodemverbeterend middel

4. VLAREM II: Besluit van de Vlaamse regering houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne (VLAREM II), B.S. 31 juli 1995.⁷

Huidig wettelijk kader

Afdeling 5.2.3.: Verbrandingsinrichtingen voor afvalstoffen

Subafdeling 5.2.3.1.: Algemeen geldende voorwaarden voor verbrandingsinrichtingen

Artikel 5.2.3.2.1.: Verwerking van verbrandingsresten

§1 De uitbrand van de afvalstoffen gebeurt zo volledig mogelijk. Het gloeiverlies van de ontijzerde as mag niet meer bedragen dan 6 m%, bepaald volgens de methode EAWAG V-4002.

Wettelijk kader in principieel goedgekeurd ontwerp Vlarem II

In het kader van de Europese richtlijn 2000/76/EG van het Europees Parlement en de Raad van 4 december 2000 betreffende de verbranding van afval werd er een ontwerpvoorstel opgemaakt voor wijziging van VLAREM II. Dit voorstel werd principieel goedgekeurd door de Vlaamse regering op 18.12.2002. De definitieve goedkeuring laat nog op zich wachten.

In artikel 6 – Exploitatievoorwaarden – onder punt 1 van deze richtlijn staat het volgende beschreven:

De verbrandingsinstallaties worden zo geëxploiteerd, dat een verbrandingsniveau wordt bereikt waarbij de totale hoeveelheid organische koolstof (TOC) in de slakken en de bodemas minder bedraagt dan 3%, of hun gloeiverlies minder bedraagt dan 5% van het droge gewicht van het materiaal. Zo nodig moet het afval met passende technieken worden voorbehandeld.

Analysepakket erkenningen:

Parameterpakket 8: Specifieke verbrandingsparameters: Gloeiverlies

5. Normwaarde voor compost

Om volledig te voldoen aan alle wettelijke bepalingen moet compost zowel voldoen aan de normen van het Federaal Ministerie van Landbouw als aan de Vlaamse normen opgelegd door OVAM. De normen van het Ministerie van Landbouw hebben betrekking op de kwaliteiten van compost als bodemverbeterend middel. De normen van OVAM daarentegen zijn erop gericht verontreinigingen door vervuilende stoffen in compost te vermijden.⁵

VLACO, de Vlaamse Compostorganisatie, is een vzw die zich tot doel stelt om de uitvoering van de opeenvolgende beleidsplannen inzake organisch-biologisch afval (groenafval, GFT-afval en bedrijfsorganisch afval) te ondersteunen en te coördineren. Zowel de OVAM als de Vlaamse afvalintercommunales en compostproducenten maken sinds 1992 deel uit van VLACO. VLACO heeft oa. als taak de vereiste kwaliteit van de geproduceerde compost te definiëren en te controleren. De huidige VLACO normen werden gebaseerd op de normen voorgeschreven door het Ministerie van Landbouw. Volgens de VLACO norm voldoet de kwaliteit van zowel groencompost, GFT-compost als humotex indien oa. het organisch stof gehalte meer dan 18 gew% op vers materiaal bedraagt.

Analysepakket compost:

Parameterpakket 5: Compost: Organische stof: gloeiverlies

4 BEPALING VAN ORGANISCHE STOF/KOOLSTOF IN VASTE STOFFEN

4.1 Algemeen

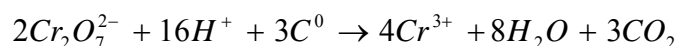
Organische stof en organische koolstof worden bepaald door oxidatieve destructie van de matrix waarbij vervolgens een grootheid wordt gemeten die een maat is voor het gehalte aan organische stof/koolstof. Bij de destructie wordt de aanwezige koolstof omgezet naar koolstofdioxide. De valentie van C verandert hierbij. Gemiddeld worden per koolstofatoom vier elektronen opgenomen door de geschikte oxidator.

Voor de oxidatieve stap onderscheiden we verschillende methoden. Er kan een onderscheid gemaakt worden tussen natte oxidatiemethoden en droge oxidatiemethoden. Bij de natte oxidatiemethode vindt de oxidatie plaats in waterig milieu. Een veel gebruikte oxidator is het dichromaat in zwavelzuur. Als meetmethode wordt veelal een spectrometrische meting van het gevormde Cr^{3+} toegepast, alsook een oxidatie-reductie titratie van de resterende overmaat dichromaat met Fe^{2+} .

Droge oxidatie wordt uitgevoerd door het monster te verhitten tot zeer hoge temperatuur, aan de lucht of in een zuurstofatmosfeer. Zuurstof dient in beide gevallen als oxidator. De bepaling van het gehalte aan organische stof gebeurt door meting van het massaverlies of door meting van de gevormde hoeveelheid CO_2 .

4.1.1 Natte oxidatiemethode

Alle natte oxidatiemethoden vinden plaats in sterk zuur milieu en onder invloed van een krachtige oxidator. Meestal wordt gebruik gemaakt van kaliumdichromaat in zwavelzuur. Door het mengsel te verhitten vindt oxidatie van het monster plaats. De reactie kan als volgt beschreven worden:



Schollenberger (1927) introduceerde de natte oxidatiemethode waarbij de organische koolstof werd bepaald door reactie van het monster met een mengsel van $K_2Cr_2O_7$ en H_2SO_4 , en waarbij het mengsel werd verwarmd in een Pyrex reactiebuis boven een vlam tot een temperatuur van $175^\circ C$ werd bereikt. Vervolgens werd de warmtebron verwijderd.¹ Verder onderzoek toonde aan dat de duur en de temperatuur van verwarming echter kritisch zijn en exact dienen bepaald te worden om juiste en reproduceerbare resultaten te bekomen. Niettegenstaande deze bevindingen, modificeerde Walkley & Black (1934) de dichromaatmethode door voor de warmte, benodigd voor het oxidatieproces, uit te gaan van de mengwarmte die vrijkomt bij menging van zwavelzuur en dichromaatoplossing. Algemeen wordt gerapporteerd dat deze methode resulteert in een lager percentage aan organische koolstof dan de methode met externe verhitting, en bovendien gepaard gaat met sterk uiteenlopende rendementen.

Verscheidene onderzoekers hebben testen uitgevoerd waarbij een oxidatie werd uitgevoerd bij verhoogde en gecontroleerde temperaturen. Onderzoek toonde aan dat in een zwavelzuur milieu en bij een overmaat aan dichromaat, een reactietemperatuur van $130-150^\circ C$ gedurende 30 minuten volstaat voor volledige oxidatie.

In de ISO 14235:1998 normmethode (Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation) wordt de bepaling van het organisch koolstofgehalte uitgevoerd door oxidatie van het monster in een zwavelzuur midden met een overmaat aan kaliumdichromaat bij een temperatuur van 135°C gedurende 30 minuten.

4.1.2 Droge oxidatiemethoden

Droge oxidatie van organische stof vindt plaats door het monster te verhitten tot hoge temperatuur in de aanwezigheid van zuurstof. Door verbranding van de organische stof ontstaan onder andere water en koolstofdioxide. De bepaling van het gehalte organische stof gebeurt door meting van het massaverlies of door meting van de hoeveelheid gevormde koolstofdioxide.

4.1.2.1 Gloeiverliesmethode

Bij deze methode wordt het monster uitgedroogd bij hoge temperatuur in de moffeloven. Het gewichtsverlies is een maat voor de hoeveelheid organische stof. Veelal wordt een temperatuur van 550°C gedurende 4 uur gehanteerd.

4.1.2.2 Elementaire analyse (thermische destructie)

Bij deze methode wordt het monster bij een zeer hoge temperatuur onder zuurstofatmosfeer verbrand. Hierbij wordt de in het monster aanwezige koolstof omgezet naar CO₂. De vrijgestelde gassen worden m.b.v. een gasstroom getransporteerd en gedetecteerd met infrarood spectrometrie op koolstofdioxide.

De verbrandingstemperatuur bij deze methode bedraagt minimaal 900°C. Hogere temperaturen worden aangeraden. Bij 900°C en hoger wordt echter het *totaal* gehalte aan koolstof gemeten omdat ook koolstofdioxide afkomstig van anorganische koolstof eveneens wordt gemeten. De correctie kan als volgt uitgevoerd worden:

- Het anorganisch koolstofgehalte wordt afzonderlijk bepaald op een tweede deelmonster door aanzuren van het monster waarbij vervolgens de anorganische koolstof wordt verwijderd door purgeren en het gevormde CO₂ gas wordt bepaald. Het organisch koolstofgehalte wordt berekend uit het verschil van de totale koolstof en de anorganische koolstof.
- Het gehalte aan anorganische koolstof wordt voorafgaandelijk aan de bepaling van het organisch koolstofgehalte verwijderd door het monster te behandelen met zuur (fosforzuur of zoutzuur).

4.1.3 Analytische vergelijking dichromaat – TOC methode

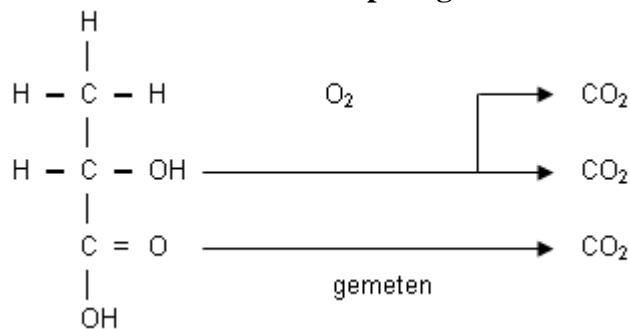
Beide bepalingsmethoden streven ernaar om een beeld te krijgen van de hoeveelheid organische koolstof aanwezig in de bodem. Het verschil in bepalingsmethode maakt dat er tussen de 2 methoden verschillen kunnen optreden en dit afhankelijk van de organische verbinding.

Het element koolstof kan verschillende oxidatietrappen aannemen, variërend van –IV bij methaan (CH₄) tot +IV bij koolstofdioxide (CO₂). Hoe kleiner het aandeel van het zuurstofatoom in het molecuul is, hoe kleiner ook de oxidatietrap van koolstof zal zijn. Het aandeel van het zuurstof atoom in de verbinding speelt een belangrijke rol in de grootte van

de meetwaarde bij de dichromaatbepaling. Hoe meer zuurstof reeds in de verbinding aanwezig is, hoe lager het dichromaatverbruik zal zijn dat voor de volledige oxidatie van de verbinding nodig is. Indien verondersteld wordt dat de oxidatie van één koolstof atoom, afkomstig van het organische materiaal, 4 elektronen nodig heeft, d.w.z. dat de organische koolstof in bodems een gemiddelde oxidatietoestand van nul bezit, dan bestaat er een relatie tussen het gevormde Cr^{3+} en het gehalte aan organische koolstof berekend met TOC.

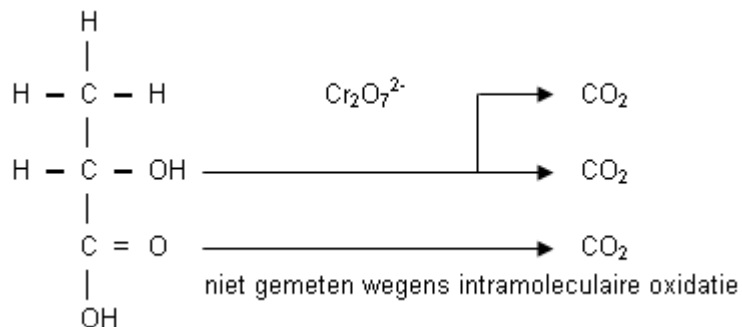
Om het onderscheid tussen de dichromaatmethode en de TOC methode duidelijk te maken, wordt de verbranding van melkzuur als voorbeeld getoond.

TOC bepaling

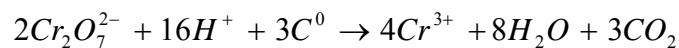


3C worden als 3 CO₂ gemeten, ook de C van de carboxylgroep

Dichromaat methode



2 CO₂ worden gevormd door oxidatie met Cr₂O₇²⁻, dus slechts 2,7 Cr³⁺ gevormd ipv 4 Cr³⁺



Bij de TOC bepaling wordt selectief koolstof bepaald. Aangezien de koolstof van de carboxylgroep intramoleculair geoxideerd wordt, is er geen zuurstoftoevoer van buitenaf vereist. Toch wordt de vrijgezette CO₂ door de TOC analyser als koolstof geregistreerd. Dit in tegenstelling tot de dichromaatmethode waar de oxideerbaarheid, i.e. de hoeveelheid verbruikte dichromaat of de hoeveelheid gevormde Cr³⁺ ionen, wordt gemeten. Bij deze bepaling worden de intramoleculaire geoxideerde atomen niet meegemeten. Het verbruik aan dichromaat wordt enkel voor 2 koolstofatomen bepaald i.p.v. 3.

Bij het uitvoeren van de dichromaatmethode wordt als standaard voor het opstellen van de ijklijn glucose gebruikt. Indien chemische verbindingen met een andere gemiddelde koolstof oxidatiegraad voorkomen in de bodem, kan de meetwaarde bij de

dichromaatbepaling afwijken van deze van de TOC bepaling. De TOC bepaling maakt immers een nauwkeurige bepaling van de organische koolstof mogelijk, terwijl de dichromaatmethode de oxidatiegraad weergeeft. In bodem kan gesteld worden dat de gemiddelde oxidatiegraad voor koolstof ongeveer nul is.

4.2 Compendiummethoden

De beschikbare analysemethoden opgenomen in het Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA) aangaande de bepaling van het organisch materiaal/koolstof gehalte zijn hieronder beschreven.¹⁰

CMA 2/II/A.2 Bepaling van de asrest in vaste stoffen.

CMA 2/II/A.7 Bepaling van het totaal organisch koolstofgehalte (TOC) in vaste stoffen.

CMA 2/II/A.10 Spectrofotometrische bepaling van het organisch koolstofgehalte in bodem.

CMA 2/IV/C.3 Bepaling van de organische stof en het koolstofgehalte in compost.

4.2.1 Gloeiverlies – CMA2/II/A.2

Het gloeiverlies wordt gedefinieerd als het massa-aandeel van de als gas ontwijkende stoffen bij het verassen (bij 550 °C) van de droogmassa (gedroogd bij 105 °C) van een bodem. Dit gloeiverlies geeft een schatting van het gehalte aan organische bestanddelen.

Een gekende hoeveelheid (ongeveer 50 gram) voorbehandeld monster wordt in een porseleinen kroesje gebracht en uitgegloeid in een moffeloven gedurende minstens 1 uur. Na het verassen van het monster wordt de massa opnieuw bepaald en het gloeiverlies berekend. Deze stappen herhalen tot een stabiel gewicht wordt bekomen. (Opmerking: indien het monster gedurende 4 uur wordt verast, kan worden aangenomen dat het verassen compleet is)

4.2.2 Elementaire analyse (TOC) – CMA2/II/A.7

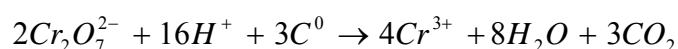
Het organisch koolstofgehalte (TOC) wordt indirect gemeten door een verschilmeting tussen het totaal koolstofgehalte (TC) en het anorganisch koolstofgehalte (TIC).

Het TC-gehalte wordt bepaald door meting van het CO₂-gehalte vrijgesteld door verbranding van het gedroogde monster. Er wordt een geschikte hoeveelheid (10 tot 20 mg, 50 tot 100 mg bij concentraties < 0.5%C) voorbehandeld monster afgewogen in een schuitje en verbrand bij 1200°C in een buisoven onder zuurstofatmosfeer. Hierbij wordt de in het monster aanwezige koolstof geconverteerd naar CO₂. De vrijgestelde CO₂ wordt getransporteerd via een gasstroom en gemeten door middel van infrarood spectrometrie.

Het TIC-gehalte wordt afzonderlijk bepaald op een ander deelmonster. Er wordt een geschikte hoeveelheid voorbehandeld monster afgewogen in een glazen reactievatje. Na plaatsing van het reactievat in de analyseopstelling wordt er aan het monster 10 ml fosforzuur (1/1) toegevoegd. Het mengsel wordt geroerd door middel van een magnetische roerder om een betere reactie te bekomen tussen monster en zuur. De vrijgestelde CO₂ wordt getransporteerd via een gasstroom en gemeten door middel van infrarood spectrometrie.

4.2.3 Chemische oxidatie (dichromaatmethode) – CMA2/II/A.10

Het organisch koolstofgehalte wordt bepaald door oxidatie in een zwavelzuur midden met een overmaat aan kaliumdichromaat bij een temperatuur van 135°C gedurende 30 minuten. Een geschikte hoeveelheid (25 tot 500 mg i.f.v. de koolstofconcentratie) monster, gedroogd bij 105°C tot constant gewicht, wordt in een reactiebuis gebracht. Er wordt dichromaat en zwavelzuur aan het monster toegevoegd. De Cr⁶⁺ ionen van de dichromaat oplossing, die rood gekleurd zijn, worden gereduceerd naar Cr³⁺ ionen die groen gekleurd zijn. De intensiteit van de groene kleur wordt vervolgens spectrofotometrisch bepaald bij 585 nm. Indien verondersteld wordt dat de oxidatie van één koolstof atoom, afkomstig van het organische materiaal, 4 elektronen nodig heeft, d.w.z. dat de organische koolstof in bodems een gemiddelde oxidatietoestand van nul bezit, dan bestaat er een relatie tussen het gevormde Cr³⁺ en het gehalte aan organische koolstof. Als standaard voor het opstellen van de ijklijn wordt glucose gebruikt.



4.2.4 Bepaling van de organische stof en het koolstofgehalte in compost - CMA 2/IV/C.3

Een gekende hoeveelheid gedroogd en voorbehandeld monster (105°C)- ongeveer 10 g - wordt in een porseleinen kroesje gebracht en uitgegloeid in een moffeloven bij 550°C gedurende minstens 4 uur.

4.3 Bepaling van organische stof/koolstof in bodems

4.3.1 Belang van deze parameter

Organische stof is een maat voor de totale hoeveelheid aan organische verbindingen. Organische stof in bodem is voor het grootste deel afkomstig van organismen, plantaardig of dierlijk. Door natuurlijke processen vindt continue afbraak (humificatie) van organisch materiaal plaats. Vanaf een bepaald moment in dit afbraakproces heeft de organische stof een adsorberende werking op een groot aantal chemische verbindingen.¹¹ Dit effect leidt ertoe dat sommige moleculen niet of in mindere mate beschikbaar zijn voor de omgeving. Typische verbindingen waarbij dit effect optreedt zijn zware metalen, organische verbindingen, gehalogeneerde koolwaterstoffen en polyaromatische koolwaterstoffen.

Organische stof is omwille van deze eigenschap een belangrijke parameter bij het vaststellen van de verontreinigingsgraad van bodems. In Vlarebo wordt voor elke parameter een bodemsaneringsnorm gedefinieerd voor een standaardbodem bestaande uit 10% klei en 2% organisch materiaal.¹² De gemeten concentratie van de verontreinigingen wordt hieraan getoetst. De aanwezigheid van organische stof zorgt voor een verhoging van de bodemsaneringsnorm, m.a.w. bij hogere gehalten aan organische stof (> 2%) worden hogere concentraties aan verontreinigingen als niet-verontreinigd beschouwd.

Alhoewel steeds de term organisch materiaal wordt gehanteerd, speelt het gehalte aan organische koolstof de belangrijkste rol, zowel bij het uitvoeren van risico-evaluatiestudies, als bij de analytische bepalingsmethoden, als bij het opstellen van normeringen.

Bij het uitvoeren van risicoevaluatiestudies wordt steeds de uitwisselingscoëfficiënt tussen organische koolstof en metalen en/of organische componenten geëvalueerd en beoordeeld. Ter verbetering van de risico-evaluatie zou een fractionering van de organische koolstof een nog betere inschatting geven van de potentiële risico's omdat voornamelijk de fractie opgeloste organische koolstof (DOC) met metalen (zoals Cu^{2+} , Pb^{2+}) mobiele complexen vormt en dus in sterke mate de biobeschikbaarheid beïnvloedt. In paragraaf 5 op pagina 36 wordt de fractionering verder beschreven.

Bij het opstellen van de bodemsaneringsnormwaarden voor zware metalen en organische componenten werden de bodemparameters zoals het kleigehalte en het gehalte aan organisch materiaal hiermee gerelateerd. Bodemstalen afkomstig van ± 550 locaties in Vlaanderen, werden hiervoor gekarakteriseerd. Van de bodemmonsters werd het gehalte aan organische koolstof bepaald d.m.v de Walkley en Black dichromaatmethode. De oxidatie met deze methode is echter niet volledig en bijgevolg werden de bekomen meetwaarden vermenigvuldigd met een compensatiefactor (4/3) om de werkelijke waarde aan organische koolstof te bekomen. Voor de omzetting naar organisch materiaal werd het gehalte aan organische koolstof vermenigvuldigd met de empirische conversiefactor van 1.72. Uit de resultaten kwam naar voren dat zowel het kleigehalte als het gehalte aan organische koolstof een significante rol spelen in het totaalgehalte aan zware metalen in de Vlaamse bodem. Bijgevolg werden deze bodemparameters opgenomen in de bodemsaneringsnormwaarden.

Als analytische methode voor de bepaling van het gehalte aan organische koolstof werd bijgevolg de dichromaatmethode als referentiemethode gedefinieerd. Hierbij werd de voorkeur gegeven om niet de Walkley en Black methode toe te passen omwille van de onvolledige oxidatie, maal wel de dichromaatmethode waarbij de oxidatie bij 135°C gedurende 30 minuten wordt uitgevoerd conform de internationale standaard ISO14235:1998 (CMA/2/II/A.10). Deze referentiemethode is een maat voor de oxidatiegraad van het organisch koolstof aanwezig in de bodem. In 2000 werd door Vito een vergelijkende studie uitgevoerd tussen de dichromaatmethode (CMA/2/II/A.10) en de elementaire analysemethode (CMA/2/II/A.7, TOC methode) voor de bepaling van het gehalte aan organisch materiaal in bodem. Deze studie heeft aangetoond dat de elementaire analyse methode gelijkwaardige resultaten oplevert met de dichromaatmethode.

Voor toetsing van de metaalconcentraties aan de bodemsaneringsnormwaarden werd in de omrekeningsformules het organisch materiaal gedefinieerd. Zoals bij het opstellen van de normwaarden, moet het gehalte aan organisch materiaal bekomen worden door het gehalte aan organische koolstof analytisch te bepalen en deze waarde te vermenigvuldigen met de factor 1.72.

Volgende formules worden in Vlarebo voorzien voor het berekenen van de bodemsaneringsnorm indien niet wordt voldaan aan een standaardbodem bestaande uit 10% klei en 2% organisch materiaal.

- (1) Om bij het toetsen van de gemeten concentraties **van zware metalen en metalloïden** in het vaste deel van de aarde aan de bodemsaneringsnormen rekening te kunnen houden met de kenmerken van de bodem, worden de bodemsaneringsnormen omgerekend naar de gemeten gehalten aan klei en organisch materiaal in het te toetsen monster. Dit gebeurt op basis van onderstaande formule:

$$N(x, y) = \frac{A + B * x + C * y}{A + B * 10 + C * 2}$$

waarbij:

N: bodemsaneringsnorm bij een kleigehalte van x% of 10% en een gehalte aan organisch materiaal van y% of 2%

A,B,C: coëfficiënten die in de hiernavolgende tabel bepaald worden

x: gehalte aan klei in het monster
y: gehalte aan organisch materiaal in het monster

De coëfficiënten A,B en C zijn afhankelijk van het metaal en worden in een tabel (zie Vlarebo wetgeving) gegeven.

De voorgestelde formule mag enkel gehanteerd worden onder de volgende voorwaarden:

- het gemeten gehalte aan klei ligt tussen 1% en 50%;
- het gemeten gehalte aan organisch materiaal ligt tussen 1% en 10%

Als het gemeten gehalte aan klei lager ligt dan 1%, dan moet worden gerekend met een verondersteld gehalte van 1%. Ligt het gehalte hoger dan 50%, dan moet worden gerekend met een verondersteld gehalte aan klei van 50%.

Als het gemeten gehalte aan organisch materiaal lager ligt dan 1%, dan moet worden gerekend met een verondersteld gehalte van 1%. Ligt het gehalte hoger dan 10%, dan moet worden gerekend met een verondersteld gehalte aan organisch materiaal van 10%.

- (3) Om bij het toetsen van de gemeten concentraties van **organische verbindingen en gehalogeneerde koolwaterstoffen** in het vaste deel van de aarde aan de bodemsaneringsnormen, rekening te kunnen houden met de kenmerken van de bodem, worden de bodemsaneringsnormen omgerekend naar het gemeten gehalte aan organisch materiaal in het te toetsen monster. Dit gebeurt op basis van onderstaande formule:

$$N(y) = N(2) \times \frac{y}{2}$$

waarbij:

N: bodemsaneringsnorm bij een gehalte aan organisch materiaal van y%, respectievelijk 2%

De voorgestelde formule mag enkel gehanteerd worden onder de voorwaarde dat het gemeten gehalte aan organisch materiaal ligt tussen 1% en 10% ligt.

Als het gemeten gehalte aan organisch materiaal lager ligt dan 1%, dan moet worden gerekend met een verondersteld gehalte van 1%. Ligt het gehalte hoger dan 10%, dan moet worden gerekend met een verondersteld gehalte aan organisch materiaal van 10%.

- (7) Om bij het toetsen van de gemeten concentraties van **polyaromatische koolwaterstoffen** in het vaste deel van de aarde aan de bodemsaneringsnormen rekening te kunnen houden met de kenmerken van de bodem, worden de bodemsaneringsnormen omgerekend naar het gemeten gehalte aan organisch materiaal in het te toetsen monster. Dit gebeurt op basis van onderstaande formule:

$$N(y) = N(2) \times (A + B \times y)$$

waarbij:

N(y): bodemsaneringsnorm bij een gehalte aan organisch materiaal van y%

N(2): bodemsaneringsnorm bij een gehalte aan organisch materiaal van 2%

A,B: coëfficiënten die in de een tabel (zie Vlarebo wetgeving) bepaald worden

y: gehalte aan organisch materiaal in het monster

De coëfficiënten A en B zijn afhankelijk van de verbinding en worden in een tabel (zie Vlarebo wetgeving) gegeven.

De voorgestelde formule mag enkel gehanteerd worden onder de voorwaarde dat het gemeten gehalte aan organisch materiaal ligt tussen 1% en 10% ligt.

Als het gemeten gehalte aan organisch materiaal lager ligt dan 1%, dan moet worden gerekend met een verondersteld gehalte van 1%. Ligt het gehalte hoger dan 10%, dan moet worden gerekend met een verondersteld gehalte aan organisch materiaal van 10%.

- (8) Om bij het toetsen van de gemeten concentraties **methyl tertiair butylether** in het vaste deel van de aarde aan de bodemsaneringsnormen rekening te kunnen houden met de kenmerken van de bodem,

worden de bodemsaneringsnormen omgerekend naar het gemeten gehalte aan organisch materiaal in het te toetsen monster. Dit gebeurt op basis van onderstaande formule:

$$N(y) = N(2) \times (0.6 + 0.2 \times y)$$

waarbij:

N(y): bodemsaneringsnorm bij een gehalte aan organisch materiaal van y%

N(2): bodemsaneringsnorm bij een gehalte aan organisch materiaal van 2%

y: gehalte aan organisch materiaal in het monster

De voorgestelde formule mag enkel gehanteerd worden onder de voorwaarde dat het gemeten gehalte aan organisch materiaal ligt tussen 1% en 10% ligt.

Als het gemeten gehalte aan organisch materiaal lager ligt dan 1%, dan moet worden gerekend met een verondersteld gehalte van 1%. Ligt het gehalte hoger dan 10%, dan moet worden gerekend met een verondersteld gehalte aan organisch materiaal van 10%.

Op basis van de herberekende bodemsaneringsnormwaarden en de bekomen meetwaarde van de onderzochte bodems worden beslissingen genomen omtrent de verontreinigingsgraad en de bestemming van de onderzochte bodems. Het belang van een goede bepalingwijze voor organische stof in bodem is cruciaal voor een inschatting van de risico's.

4.3.2 Normen en compendiummethoden

Volgende normen en compendiummethoden voor de bepaling van organisch materiaal/koolstof in bodemmonsters zijn ter beschikking:

ISO 14235:1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.¹³

Voor de bepaling van organische koolstof in bodem wordt de natte oxidatie met een mengsel van kaliumdichromaat oplossing en zwavelzuur bij een temperatuur van 135°C beschreven. Het gehalte aan Cr³⁺ ionen, welke een maat zijn voor het gehalte aan organische koolstof, wordt spectrofotometrisch bepaald.

ISO 10694:1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).¹⁴

Koolstof wordt geoxideerd tot CO₂ doot het monster te verhitten tot minstens 900°C onder een zuurstofstroom. De vrijgekomen CO₂ kan op verschillende manieren gemeten worden i.e. met titrimetrie, gravimetrie, conductometrie, gaschromatografie of infrarood. Voor de bepaling van het organisch koolstofgehalte wordt het monsters ofwel voorafgaandelijk behandeld met zuur om de anorganische koolstof te verwijderen, ofwel wordt een afzonderlijke bepaling van het gehalte aan anorganische koolstof uitgevoerd en vervolgens wordt het verschil berekend tussen totaal en anorganische koolstof.

EN 13137:2001 Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments.¹⁵

Methode A (indirecte meting): Het totaal gehalte aan organische koolstof wordt bekomen uit het verschil van de resultaten van de totaal koolstof (TC) meting en de totaal anorganische koolstof (TIC) meting. TC wordt omgezet naar CO₂ door verbranding in een zuurstofatmosfeer. De vrijgekomen CO₂ wordt gemeten met infrarood, gravimetrie, coulormetrie, conductometrie, thermische geleidbaarheid, gaschromatografie, of een andere geschikte techniek. TIC wordt bepaald op een

afzonderlijk deelmonster door toevoeging van zuur en waarbij de anorganische koolstof wordt verwijderd door purgeren. De vrijgekomen CO₂ wordt vervolgens bepaald.

Methode B (directe meting): In deze procedure worden de carbonaten voorafgaandelijk aan de analyse verwijderd door toevoeging van zuur aan het monster. Bij de analyse zoals in methode A beschreven, wordt dan onmiddellijk het TOC gehalte gemeten.

EN Draft standard: Work document N295:2002 of TC292/308: Characterization of waste, sludge and sediments – Determination of loss of ignition.¹⁶

Voorgedroogde monsters bij 105°C worden in een oven verast bij 550°C. Het gehalte aan organische stof wordt berekend uit het gewichtsverschil vóór en na verassen.

CMA 2/II/A.2 Bepaling van de asrest.

Het gloeiverlies wordt gedefinieerd als het massa-aandeel van de als gas ontwijkende stoffen bij het verassen (bij 550 °C) van de droogmassa (gedroogd bij 105 °C) van een bodem. Dit gloeiverlies geeft een schatting van het gehalte aan organische bestanddelen.

CMA 2/II/A.7 Bepaling van het totaal organisch koolstofgehalte (TOC) in vaste stoffen.

Deze methode is gebaseerd op de norm EN 13137:2001. Zie paragraaf 4.2.2 op pagina 17.

CMA 2/II/A.10 Spectrofotometrische bepaling van het organisch koolstofgehalte in bodem.

Deze methode is gebaseerd op de norm ISO 14235:1998. Zie paragraaf 4.2.3 op pagina 17.

4.3.3 Omrekeningsfactor organische stof – organische koolstof

Al naargelang de aard van de organische stof kan het gehalte aan organische koolstof variëren. Wanneer organische koolstof wordt bepaald, kan het gehalte aan organische stof hieruit berekend worden gebruikmakend van een conversiefactor. Voor bodem wordt conventioneel de *Van Bemmelen* factor van 1.72 gebruikt omdat men aanneemt dat organisch materiaal in een landbouwgrond voor 58% uit organische koolstof bestaat.¹ In de literatuur wordt veel gerapporteerd omtrent conversiefactoren. Deze factoren variëren tussen 1.7 en 2.5, en zijn afhankelijk van de bodemsoort en de mate van afbraak van de organische stof.

In Vlarebo werd bij het opstellen van de bodemsaneringsnormen het gehalte aan organisch materiaal opgenomen in de omrekeningsformule, waarbij vooropgesteld werd dat deze parameter moet bepaald worden door het gehalte aan organische koolstof te meten en deze meetwaarde om te zetten gebruikmakend van de factor 1.72. Als analysemethode voor organische koolstof moet de chemische destructie (conform CMA2/II/A.10) of de elementaire analyse (TOC) (conform CMA2/II/A.7) worden toegepast.

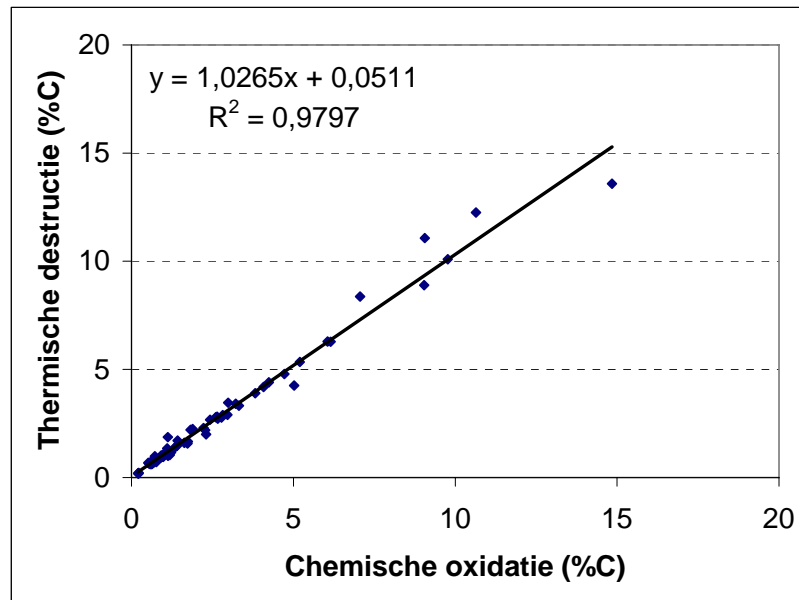
4.3.4 Literatuur

In een Vito studie, uitgevoerd in opdracht van OVAM, werd in 2000 een vergelijkend onderzoek uitgevoerd voor de bepaling van het gehalte aan organisch materiaal in bodems.¹⁷ In dit onderzoek werden de resultaten bekomen met de dichromaatmethode of chemische destructie (conform CMA2/II/A.10), de thermische destructie (conform CMA2/II/A.7) en

het gloeiverlies (conform CMA2/II/A.2) met elkaar vergeleken. Een 60-tal bodemmonsters werden gedroogd bij 105°C en vervolgens gemalen om een zo homogeen mogelijk granulair poeder te bekomen. Elk staal werd geanalyseerd volgens de drie analysetechnieken. Een samenvatting van de resultaten wordt hieronder beschreven, een gedetailleerde rapportering van alle resultaten is weergegeven in bijlage 1. Bij de gloeiverliesmethode werd het organisch stof gehalte omgezet naar het organisch koolstof gehalte, rekening houdend met de factor 1.72. Bij het berekenen van de regressie tussen de resultaten van de verschillende analysemethoden worden volgende data bekomen:

- Regressie chem. oxidatie/therm. oxidatie: $y = 1.0265x + 0.0511$, $R^2 = 0.9797$
- Regressie gloeiverlies/therm. oxidatie: $y = 1.0171x - 0.4661$, $R^2 = 0.7920$
- Regressie gloeiverlies/chem. oxidatie: $y = 1.0496x - 0.4324$, $R^2 = 0.7873$

Uit de resultaten kan afgeleid worden dat de resultaten van de chemische oxidatie- en de thermische destructiemethode statistisch niet significant verschillend zijn (zie Figuur 1). Beide methoden kunnen als gelijkwaardig beschouwd worden.



Figuur 1: Lineaire regressie van de resultaten bekomen na chemische oxidatie en na thermische destructie

Bij vergelijking van de data bekomen met de gloeiverliesmethode en de thermische destructie, respectievelijk de chemische oxidatie, is er een grote mate van variabiliteit tussen de resultaten waarneembaar ($R^2 = 0.7920$, respectievelijk 0.7873) en kan dus geen eenduidig verband worden vastgelegd. De gloeiverliesmethode werd bijgevolg niet weerhouden om ingezet te worden voor de bepaling van het gehalte organisch materiaal in bodems.

Uit deze studie kwamen eveneens volgende bevindingen naar voren:

- Indien voor TC-metingen verbranding bij 900°C wordt uitgevoerd, is toevoeging van katalysator V_2O_5 in mengverhouding 1/1 (een zelfde hoeveelheid katalyst als monster) noodzakelijk.
- Bij het uitvoeren van een TIC meting dient er op gelet te worden dat bij toevoegen van H_3PO_4 een volledige bevochtiging van het analysemonster optreedt.

In een studie van STOWA werd de bepaling van organische koolstof d.m.v. de dichromaatmethode en de thermische destructie, en de bepaling van organische stof d.m.v. de gloeiverliesmethode met elkaar vergeleken.¹¹ De voor- en nadelen van de verschillende methoden werden in kaart gebracht.

Dichromaatmethode. Om een volledige oxidatie te bekomen van het monster is het noodzakelijk dat een externe warmtebron wordt toegevoegd. Bij temperaturen van 130-150°C en een overmaat dichromaat in zwavelzuur midden volstaat een reactietijd van 30 minuten voor een volledige oxidatie. Bij een tijdsduur langer dan 45 minuten vindt bij deze temperatuur ontleding van dichromaat plaats, wat kan leiden tot foutieve resultaten. Sulfide en ijzer(II) worden eveneens door dichromaat geoxideerd waardoor een overschatting van het gehalte aan organische koolstof optreedt. Hogere mangaanoxiden in het monster treden in aanwezigheid van zuur zelf op als oxidator en veroorzaken een onderschatting. Elementair koolstof wordt door dichromaat gedeeltelijk geoxideerd.

De dichromaatmethode gebruikt zeer weinig monstermateriaal (max. 500 mg, afh. van het koolstofgehalte). Daardoor is het noodzakelijk de monsters voor de bepaling te drogen en te malen teneinde voldoende homogeen materiaal te verkrijgen.

Gloeiverliesmethode. Veel onderzoek is verricht naar de verbrandingstemperatuur in relatie tot het resultaat. Verbranding van organische stof begint voor makkelijk oxideerbare verbindingen bij $\pm 250^\circ\text{C}$. Een temperatuur van 550°C is nodig voor de verbranding van moeilijk oxideerbare verbindingen. Hogere temperaturen resulteren in de ontleding van anorganische verbindingen (carbonaten) wat leidt tot een vals positieve bijdrage aan het gehalte organische stof. De ontleding van carbonaten in bodemmonsters treedt op vanaf een temperatuur van 600°C en is volledig vanaf 900°C . Een andere storende factor is het verlies van structuurgebonden water bij hogere temperaturen (vanaf 400°C). Structuurgebonden water is sterk gebonden aan kleine deeltjes van de bodem. De binding vindt plaats door elektrostatische krachten tussen enerzijds de watermoleculen en anderzijds de deeltjes. Ook het gebonden kristalwater aan zgn. vrij ijzer (Fe_2O_3) stoort bij de gloeiverliesmethode. Bovendien kunnen bij monsters met een hoog zoutgehalte verdamping van zouten optreden wat leidt tot een overschatting van het organisch stofgehalte. Nog resterende mogelijke storingen zijn anorganische verbindingen die bij de hoge temperatuur worden geoxideerd en daardoor een vals positieve of negatieve bijdrage hebben, bv. elementair zwavel, sulfiden. Een groot voordeel van de gloeiverliesmethode is de eenvoudige uitvoering en de mogelijkheid tot het inzetten van veel monstermateriaal waardoor de heterogeniteit van het monster minder invloed heeft op het resultaat. Vermalen van het monster is bijgevolg niet noodzakelijk.

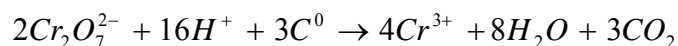
Elementaire analyse (thermische destructie). Voor het uitvoeren van deze analyse is apparatuur voorhanden waarmee de bepaling correct kan uitgevoerd worden, maar die een investering vereist. Deze methode heeft het grote voordeel t.o.v. de andere methoden dat het meetresultaat alleen betrekking heeft op koolstof. Storingen van bv. structuurwater, andere oxideerbare verbindingen of chloride treden bij deze methode niet op. De verbrandingstemperatuur wordt zo hoog gekozen ($> 900^\circ\text{C}$) dat alle aanwezige koolstof wordt geoxideerd, eventueel door het gebruik van geschikte katalysatoren (oxiden van ijzer, koper, vanadium). Het nadeel van deze methode is dat moet gecorrigeerd worden voor anorganisch koolstof. Verder heeft deze methode, net als de dichromaat methode als nadeel dat slechts weinig monstermateriaal kan worden ingezet, waardoor hogere eisen worden gesteld aan de monstervoorbehandeling. Vermalen van het monster is bijgevolg noodzakelijk.

Gezien het feit dat de thermische destructiemethode (elementaire analyse) resulteert in de meest correcte resultaten, wordt deze methode in de literatuur steeds erkend als de referentiemethode voor de bepaling van het gehalte aan organische koolstof in bodems. Diverse onderzoeken zijn beschreven die de verschillende dichromaatmethoden en de gloeiverliesmethode t.o.v. de thermische destructie methode vergelijken.

Nelson et al¹ beschreef in detail de evolutie van de verschillende natte oxidatiemethoden, met de bijhorende resultaten en bevindingen. Een snelle bepalingsmethode werd op punt gesteld door Walkley&Black waarbij een oxidatie werd uitgevoerd met een mengsel van $K_2Cr_2O_7$ en H_2SO_4 zonder toevoeging van externe warmte. Verschillende studies hebben aangetoond dat een onvolledige oxidatie kan optreden indien het reactiemengsel niet wordt verwarmd. Bij analyse van 20 bodemmonsters werd door Walkley&Black een rendement van 76% bekomen, waardoor een correctiefactor van 1.32 werd vooropgesteld om de niet teruggevonden organische C in rekening te brengen. Bijkomende studies toonden aan dat deze terugvindingsgraad geen constante factor is en sterk afhankelijk is van het type bodem. Gemiddelde terugvindingsgraden tussen 1.19 en 1.33 werden bekomen.

De dichromaatmethode is bovendien onderhevig aan interferenties van chloride, Fe^{2+} en mangaanoxide welke eveneens oxidatie-reductie reacties ondergaan. De aanwezigheid van significante hoeveelheden Fe^{2+} of Cl^- in bodems leidt tot een overschatting van de organische koolstof, terwijl de aanwezigheid van MnO_2 zal leiden tot een negatieve fout en lagere meetwaarden voor de organische koolstof.

Bovendien veronderstellen alle dichromaatmethoden dat de organische koolstof in bodems een gemiddelde oxidatietoestand van nul en een equivalent gewicht van 3 g per equivalent bezitten wanneer het reageert met dichromaat zoals in onderstaande formule.



Soon et al.¹⁸ vergeleek verschillende dichromaat oxidatiemethoden, de gloeiverliesmethode en de thermische destructiemethode voor de bepaling van organische koolstof in bodems. De getoetste methoden met hun belangrijkste kenmerken zijn:

- Walkley&Black: mengsel van $K_2Cr_2O_7$ en H_2SO_4 (zonder opwarming)
- Aangepaste Tinsley methode: mengsel van $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 en H_3PO_4 , 165°C gedurende 30 minuten.
- Aangepaste Mebius methode: mengsel van $K_2Cr_2O_7$ en H_2SO_4 , 155°C gedurende 30 minuten.
- Spectrofotometrische methode: mengsel van $K_2Cr_2O_7$ en H_2SO_4 , 135°C gedurende 30 minuten.
- Gloeiverlies: 375°C, overnacht
- Thermische destructie: C analysator, 1371°C, infrarood detectie

De thermische destructie methode werd steeds als referentiemethode gehanteerd. Voor de Walkley&Black methode dient een correctiefactor van 1.4 toegepast te worden, i.p.v. 1.32 zoals hierboven beschreven, om vergelijkbare resultaten te bekomen met de thermische destructie. De aangepaste Tinsley en Mebius methode resulteerde in rendementen van 95% en 98%, respectievelijk, t.o.v. de thermische destructie. De spectrometrische methode toegepast na destructie bij 135°C gedurende 30 minuten resulteerde in een rendement van 100%. De gloeiverliesmethode resulteerde in onbetrouwbare resultaten, zelfs indien het kleigehalte in rekening werd gebracht.

Chacón et al.¹⁹ bestudeerde de organische koolstof bepaling in zure bodems waarbij de oxidatie van Walkley&Black (OC_{WB}) werd vergeleken met een thermische destructie uitgevoerd met een C analysator (OC_{DC}). De thermische oxidatiemethode werd als referentiemethode aangenomen. Bodemonsters (184) komende van zandsteen enerzijds en van metamorf gesteente anderzijds werden gecollecteerd op 2 verschillende plaatsen in Venezuela. De textuur van de eerste groep varieerde tussen lemig zand en zandleem, terwijl deze van de tweede groep varieerde tussen klei-leem en leem. De efficiëntie van de Walkley &Black methode t.o.v. de thermische oxidatie van de uit zandsteen komende bodemonsters resulteerde in rendementen gaande van 94% tot 104%, deze van de uit metamorf gesteente bodemonsters varieerde tussen 89 en 101%. Deze oxidatie rendementen liggen hoog in vergelijking met de reeds gerapporteerde rendementen in de literatuur. De auteurs wijzen deze hoge rendementen toe aan het hoog zand gehalte in de monsters waardoor het organische materiaal niet is gestabiliseerd in organische-mineraal complexen, en daardoor gemakkelijk oxideerbaar is.

4.3.5 Besluit

Gezien het belang van een correcte bepaling van het gehalte aan organische koolstof in bodems in het kader van de Vlarebo wetgeving, dient de meest betrouwbare bepalingsmethode hiervoor weerhouden te worden. Op basis van de beschikbare gegevens kan men stellen dat de *elementaire analysemethode* (TOC), conform de internationale standaard ISO 10694:1995, een rechtstreekse selectieve analyse toelaat van het koolstof gehalte en bijgevolg als referentiemethode de voorkeur geniet. De *dichromaatmethode* - huidige referentiemethode - resulteert in vergelijkende analyseresultaten, maar strekt minder tot aanbeveling omwille van mogelijke interferenties en het gebruik van toxische stoffen; maar kan wel weerhouden worden als een gelijkwaardige alternatieve meetmethode. De *gloeiverliesmethode* kan niet toegepast worden omdat deze methode te sterk onderhevig is aan interferenties en geen accurate bepaling van het organisch koolstof gehalte toelaat.

4.4 Bepaling van organische stof/koolstof in afval/slib

4.4.1 Belang van deze parameter

De parameter organische stof in afvalstoffen dient bepaald te worden in het kader van:

- Aanvaarbaarheidscriteria in afvalstoffen voor categorie 1-stortplaatsen
- Exploitatievoorwaarden voor verbrandingsinstallaties

Aanvaarbaarheidscriteria in afvalstoffen voor categorie 1-stortplaatsen. In eerste instantie wordt voorkomen dat biologisch afbreekbare afvalstoffen op de stortplaats terecht komen en aanleiding zijn voor biologisch afbraakactiviteit en voor een biologisch belast percolaat. Degradatie van microbiologisch materiaal resulteert immers in een daling van de uitloog pH. Omdat de pH één van de belangrijkste parameters is die het uitlooggedrag van zware metalen beïnvloeden, kan men verwachten dat de concentraties aan zware metalen stijgen bij dalende uitloog pH.

In tweede instantie wordt getracht de nuttige toepassing van afvalstoffen als secundaire grondstoffen te bevorderen.

Tenslotte kan worden nagegaan welke verwerkingswijze voor de betreffende afvalstof het meest geschikt is waarbij het verbranden van de afvalstof de voorkeur draagt. De parameter organische stof is een eerste aanwijzing om het nut van het verbranden van de afvalstof na te gaan.

In VLAREM II art. 5.2.4.1.3 paragraaf 3 punt 5 is het volgende beschreven:

Verlies door uitgloeijing van het droge bestanddeel van de afvalstof tengevolge van de ontbinding van organische stoffen, uitgezonderd vaste polymeren en asfalt: ≤ 10 gewichtsprocent;

ofwel

Totaal organische koolstof, uitgezonderd de koolstof vervat in vaste polymeren en asfalt, op het droge bestanddeel van de afvalstof: $\leq 6\%$;

Voor de toepassing van deze bepalingen wordt met vaste polymeren bedoeld de kunststoffen in vaste vorm zoals folies, granulaten, voorwerpen, vast brokken;

Aanbevolen analysemethoden:

- gloeiverlies: DIN 38414.S3, AAC 2/II/A.2
- totaal organisch koolstof: AAC 2/II/A.7

Exploitatievoorwaarden voor verbrandingsinstallaties. De verbrandingsinstallaties in Vlaanderen moeten werken volgens bepaalde normen. Een belangrijke objectief bij de werking van verbrandingsinstallaties is de volledige mineralisatie van de organische bestanddelen van het vaste huisvuilafval. Organische stof kan immers chemische en microbiologische processen ondergaan op stortplaatsen. Bijgevolg worden er eisen gesteld aan de resterende hoeveelheid organische stof in de slakken en de bodemas.

Volgens de richtlijn 2000/76/EG van het Europees Parlement en de Raad van 4 december 2000 betreffende de verbranding van afval wordt in Artikel 6 (Exploitatievoorwaarden) onder punt 1 beschreven:

De verbrandingsinstallaties worden zo geëxploiteerd, dat een verbrandingsniveau wordt bereikt waarbij de totale hoeveelheid organische koolstof (TOC) in de slakken en de bodemas minder bedraagt dan 3%, of hun gloeiverlies minder bedraagt dan 5% van het droge gewicht van het materiaal. Zo nodig moet het afval met passende technieken worden voorbehandeld.

Zoals kan afgeleid worden uit het wetgevend kader speelt bij de karakterisatie van afval de brandbaarheid van de afvalstof, wat kan vertaald worden als de hoeveelheid aanwezige organische koolstof (met uitzondering van vaste polymeren en asfalt), een cruciale rol. De conversiefactor tussen de organische stof en organische koolstof is hier niet éénduidig en afhankelijk van het type afvalstof kan deze zeer uiteenlopend zijn. Op basis van deze gegevens kan men stellen dat een rechtstreekse bepalingmethode van het gehalte aan organische koolstof de voorkeur geniet.

4.4.2 Normen en compendiummethoden

Volgende normen en compendiummethoden voor de bepaling van organisch materiaal/koolstof in afvalmonsters zijn ter beschikking:

EN 13137:2001 Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments.¹⁵

Methode A (indirecte meting): Het totaal gehalte aan organische koolstof wordt bekomen uit het verschil van de resultaten van de totaal koolstof (TC) meting en de totaal anorganische koolstof (TIC) meting. TC wordt omgezet naar CO₂ door verbranding in een zuurstofatmosfeer. De vrijgekomen CO₂ wordt gemeten met infrarood, gravimetrie, coulormetrie, conductometrie, thermische geleidbaarheid, gaschromatografie, of een andere geschikte techniek. TIC wordt bepaald op een

afzonderlijk deelmonster door toevoeging van zuur en waarbij de anorganische koolstof wordt verwijderd door purgeren. De vrijgekomen CO₂ wordt vervolgens bepaald.

Methode B (directe meting): In deze procedure worden de carbonaten voorafgaandelijk aan de analyse verwijderd door toevoeging van zuur aan het monster. Bij de analyse zoals in methode A beschreven, wordt dan onmiddellijk het TOC gehalte gemeten.

EN 12879:2000 Characterization of sludges – Determination of the loss on ignition of dry mass.²⁰

Voorgedroogde monsters bij 105°C worden in een oven verast bij 550°C. Het gehalte aan organische stof wordt berekend uit het gewichtsverschil vóór en na verassen.

CMA 2/II/A.2 Bepaling van de asrest.

Het gloeiverlies wordt gedefinieerd als het massa-aandeel van de als gas ontwijkende stoffen bij het verassen (bij 550 °C) van de droogmassa (gedroogd bij 105 °C) van een bodem. Dit gloeiverlies geeft een schatting van het gehalte aan organische bestanddelen.

CMA 2/II/A.7 Bepaling van het totaal organisch koolstofgehalte (TOC) in vaste stoffen.

Deze methode is gebaseerd op de norm EN 13137:2001. Zie paragraaf 4.2.2 op pagina 17.

4.4.3 Literatuur

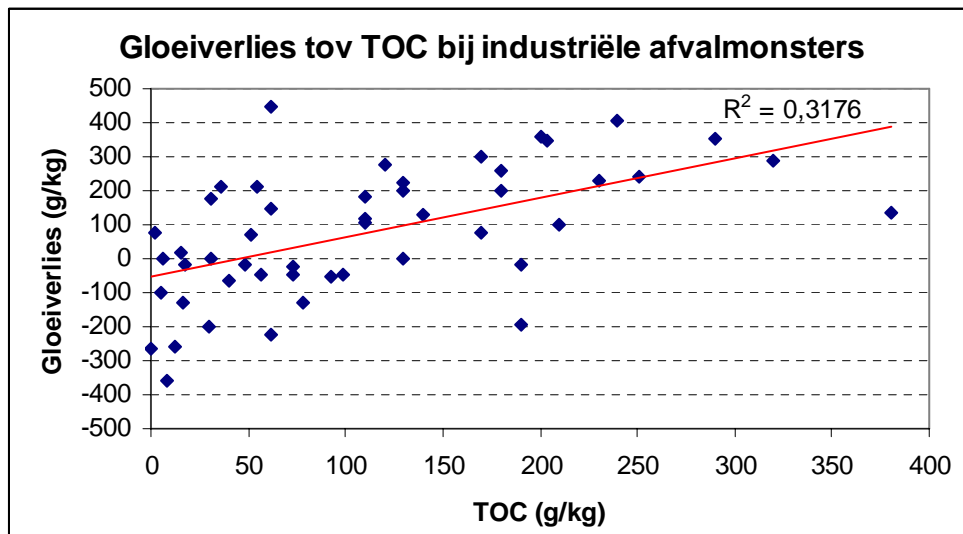
In de literatuur wordt de toepassing van de dichromaatmethode bij afvalstoffen, dit in tegenstelling met bodemmonsters, meermaals beschreven als een niet geschikte analysemethode. Nelson et al¹ beschreef dat het toepassen van een natte oxidatie met dichromaat in zwavelzuurmilieu resulteert in lage rendementen bij koolstofrijke materialen (zoals houtskool, grafiet, steenkool, roet,...) De Walkley&Black methode resulteerde in rendementen van 2 tot 11% organische C, methoden met externe warmtetoevoer resulteerden in rendementen van 55-110% met zeer grote spreidingen. De onderzoekers leidden af dat de dichromaatmethode niet geschikt is om kwantitatief organische stof in afval te bepalen. Onbetrouwbare resultaten werden bekomen als de dichromaatmethode wordt toegepast op bodems met een significant gehalte aan verkoold materiaal. Monsters met een hoog gehalte aan elementaire C dienen bijgevolg geanalyseerd te worden met droge oxidatiemethoden.

In de literatuur wordt de inzetbaarheid van de gloeiverliesmethode voor de bepaling van organische stof meermaals in vraag gesteld. Martin Völker²¹ beschreef de nadelen van deze methode. Tijdens de uitvoering van de test kunnen immers verschillende fenomenen gelijktijdig optreden:

- Verlies ten gevolge van condensatie-, gehydrateerd- en/of kristalwater.
- Verlies door oxidatie. Bv. de vorming van Fe₂O₃ uit pyriet (FeS₂).
- Toename door oxidatie. Bv. metalen in elementaire vorm.
- Sublimatie en omzetting van allerlei anorganische stoffen.

Ter onderbouwing van de theoretische argumenten werden 49 industriële afvalmonsters geanalyseerd met de gloeiverliesmethode alsook met de elementaire analyse (TOC)

methode. Regressieanalyse van de meetresultaten van de 2 methoden, weergegeven in Figuur 2, resulteerde in een regressiecoëfficiënt R^2 van 0.3176.



Figuur 2: Resultaten van gloeiverlies en TOC bij industriële afvalmonsters

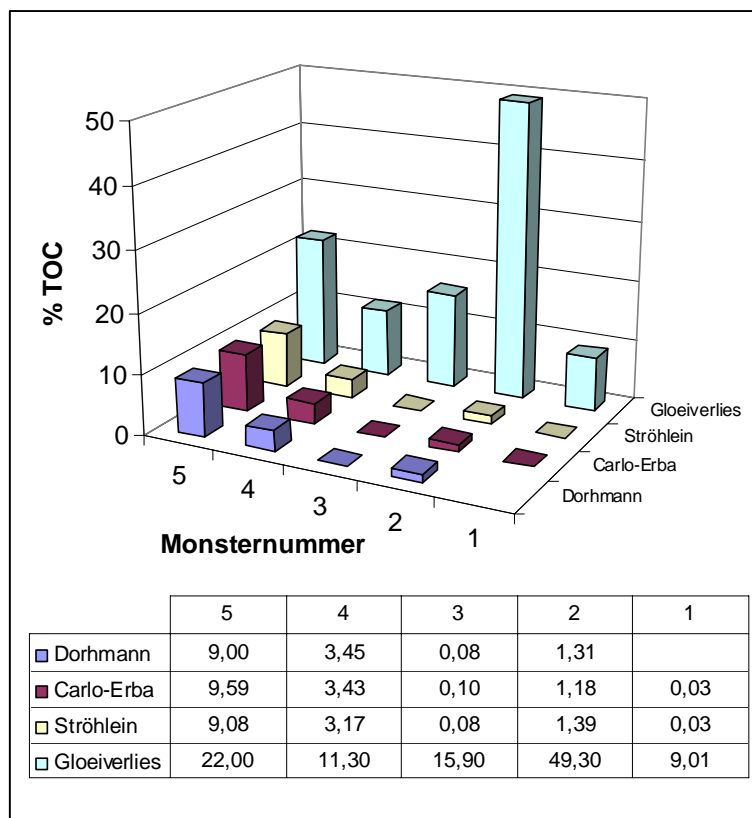
De negatieve waarden voor gloeiverlies kunnen worden toegeschreven aan toename door oxidatie. Het onderzoek toonde aan dat er statistisch geen verband bestaat tussen de gloeiverliesmethode en de bepaling van TOC op vaste afvalstoffen.

Kraschon et al.²² vergeleek de resultaten bekomen met verschillende element analyzers ten opzichte van de gloeiverliesmethode. De geanalyseerde monsters zijn:

- Vliegias (1)
- Slakken, afkomstig van industriële afvalverbrandingsinstallatie (2)
- Stofdeeltjes van vliegassen, afkomstig van industriële afvalverbrandingsinstallatie (3)
- Havenslib (4)
- Mengsel van huisvuil en zuiveringsslib (5)

Als elementaire analyzers werd een Dohrman, een Carlo Erba en een Ströhlein vergeleken met de gloeiverliesmethode. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 3.

Tussen de resultaten van de gloeiverliesmethode en de element analyzers zijn grote verschillen detecteerbaar. Echter de waarden van de gloeiverliesmethode zijn niet rechtstreeks vergelijkbaar met deze van de element analyzers omdat de gloeiverliesmethode het organisch stofgehalte weergeeft in plaats van het organisch koolstofgehalte (TOC). Indien men een conversiefactor van 2 of zelfs 3 in rekening zou brengen ($\% \text{ TOC} = \text{gew}\% \text{ gloeiverlies}/2$ of 3), dan nog zijn er grote verschillen waarneembaar bij het vliegias (1), de slakken (2) en de stofdeeltjes afkomstig van vliegassen (3). Deze monsters bevatten namelijk een aanzienlijk gehalte aan zware metalen welke bij hogere temperaturen kunnen vervluchtigen (zoals Cd, Hg, en chloriden van Pb en Fe(III)). Tussen de resultaten bekomen met de verschillende element analyzers zijn slechts kleine verschillen waarneembaar. Deze studie heeft aangetoond dat het gloeiverlies niet altijd een geschikte methode is om het gehalte aan organische koolstof in afval te bepalen.



Figuur 3: Vergelijkende TOC analyseresultaten

Werstermann et al.²³ stelde dat de toepasbaarheid van de gloeiverliesmethode voor de bepaling van het gehalte organisch stof in gevaarlijke afvalstoffen ongeschikt was. Bij onderzoek van 300 gevaarlijke afvalstoffen resulteerden $\pm 30\%$ van de analyses in een gloeiverlies hoger dan 20 gewichts% waardoor de Duitse normwaarde van ≤ 10 gew% werd overschreden. Verder onderzoek van deze monsters duidde aan dat deze overschrijding meermaals niet toe te schrijven was aan de aanwezige organische componenten. Westermann et al. bestudeerde bijgevolg de toepasbaarheid van de elementaire analysemethode voor het bepalen van organische koolstof. In de studie werden 236 gevaarlijke afvalstoffen van diverse oorsprong geanalyseerd met de elementaire analysemethode. De herkomst van de verschillende afvalmonsters is beschreven in Tabel 4. De invloed van de monstervoorbehandeling werd nagegaan door een slakmonster en een galvanoslibmonster als dusdanig (zonder voorbehandeling) te meten alsook na drogen bij 105°C en malen in een kogelmolen. Door homogenisatie van de monsters daalde de meetspreiding van $\pm 30\%$ naar $\pm 5\%$. Uit deze resultaten kan men afleiden dat het drogen en homogeniseren van het afvalmonster een vereiste is om reproduceerbare resultaten te bekomen. Alle monsters werden bijgevolg voorbehandeld. Van de geanalyseerde monsters werden alle monsters met een totaal koolstof (TC) gehalte van meer dan 3gew% OS (oorspronkelijk monster) weerhouden voor een aanvullende TOC bepaling, i.e. 65 monsters (28%) op en totaal van 236.

Tabel 4: Verdeling van van de TC en TOC gehalte over de gevaarlijke afvalstofgroepen

Herkomst afval	# monsters	# met TC $\geq 3\%$ OS	# met TOC $\geq 6\%$ TR
Afval van hoogoven en gieterij	8	8	-

Assen, slakken en stof van verbrandingsinstallatie	14	8	4
Minerale slibs	43	16	8
Metaalhoudend slib	1	1	-
Galvanoslib, metaalhydroxideslib	124	21	9
Andere oxiden en hydroxiden	4	1	1
Mengafval van afvalverwerkingsinstallaties	32	5	2
Slib van industriële afvalwaterreiniging	10	5	-
Totaal	236	65	24

OS : oorspronkelijk monster

TR: droogrest

Voor het storten van gevaarlijk afval werd in Duitsland een TOC grenswaarde opgelegd van ≤ 6 gew% TR (droogrest). Uit de bekomen TOC resultaten, weergegeven in Tabel 4, kan afgeleid worden dat slechts 8% van de alle geanalyseerde monsters deze grenswaarde overschrijdt. Uit deze studie kan besloten worden dat de TOC bepaling resulteert in een meer betrouwbare rapportering van het organisch koolstof gehalte dan de gloeiverliesmethode. Bijgevolg kan met een grotere betrouwbaarheid een uitspraak gedaan worden over het bestemmingstype van de afvalstof.

In de periode 1994-1995 werd in de ‘Werkgroep Organisch Gloeiverlies’ deze problematiek bestudeerd op basis van literatuurgegevens en aanvullende experimenten. De werkgroep was samengesteld uit vertegenwoordigers van Vito, Bayer Antwerpen, PIH, SGS, Lisec en Indaver. In deze werkgroep werd voornamelijk de gloeiverliesmethode en de elementaire analyse (TOC) methode met elkaar vergeleken. Een beperkt aantal monsters werden geanalyseerd met de dichromaatmethode volgens Walkley&Black en volgens Anne – variante van Walkley&Black waarbij de oxidatie wordt uitgevoerd onder reflux. De dichromaatmethoden resulteerden in onvolledige rendementen ten opzichte van de TOC methode, en bovendien werden slechte herhaalbaarheidswaarden bekomen. Deze analyseresultaten bevestigden de reeds in de literatuur beschreven bevindingen. Van verder onderzoek op deze methoden werd bijgevolg afgezien.

Een 50-tal afvalmonsters bestaande uit een grote diversiteit aan matrices werden geanalyseerd volgens de gloeiverliesmethode (bij 550°C) en met een TOC analyser (pyrolyse bij 1000°C). De grenswaarde voor organisch stof in het kader van aanvaarscriteria van afvalstoffen op stortplaatsen, bedraagt 10 gew% organische stof. Voor organische koolstof (TOC) werd deze grenswaarde, naar analogie met Duitsland, vastgelegd op 6 gew% TOC. Op de steekproef van 50 afvalmonsters overschreden 67% de grenswaarde van 10% gloeiverlies, terwijl slechts 40% de grenswaarde van 6% TOC. Hierbij valt op dat vooral voor metaalhoudende slibs een foutief oordeel zou geveld worden op basis van de bepaling gloeiverlies (Ni-Zn slib, Zn-galvanoslib, Al-hydroxideslib). Op basis van deze weliswaar eenvoudige test zouden vele afvalstoffen ten onrechte naar een alternatieve verwerkingwijze doorverwezen worden. De bepaling van TOC daarentegen levert een meer geborgd oordeel op en is bijgevolg door de werkgroep weerhouden als meest geschikte analysemethode.

4.4.4 Besluit

De betrouwbaarheid van de resultaten, van welk methode ook, zal sterk beïnvloed worden door de representativiteit van het te analyseren monster. Monsternamen van een heterogene afvalstof is echter moeilijk uitvoerbaar.

Zoals kan afgeleid worden uit het wetgevend kader speelt bij de karakterisatie van afval de brandbaarheid van de afvalstof, wat kan vertaald worden als de hoeveelheid aanwezige organische koolstof een cruciale rol. De conversiefactor tussen de organische stof en organische koolstof is hier niet éénduidig en afhankelijk van het type afvalstof kan deze zeer uiteenlopend zijn. Op basis van de beschikbare gegevens kan men vanuit wetenschappelijk oogpunt stellen dat enkel de *elementaire analysemethode (TOC)*, conform de Europese standaard EN 13137: 2001, een rechtstreekse selectieve analyse toelaat van het koolstof gehalte. De *gloeiverliesmethode* kan slechts als een indicatieve, niet-gelijkwaardige methode aangewend worden. Deze methode is onderhevig aan interferenties wat op regelmatige basis resulteert in vals positieve meetwaarden voor het gehalte aan organische componenten (vooral bij metaalhoudende slibs). De *natte oxidatie (dichroomaat) methode* is niet geschikt voor de bepaling van organische koolstof in afvalstoffen. Onvolledige en weinig reproduceerbare rendementen worden bekomen bij toepassing van deze analysetechniek.

4.5 Bepaling van organische stof in compost

4.5.1 Belang van deze parameter

Organische stof, en vooral de stabiele humus, speelt een belangrijke rol in het bepalen van de bodemstructuur en de bodemvruchtbaarheid. Zowel chemische, biologische als fysische eigenschappen worden erdoor beïnvloed. De aanwezigheid van voldoende organische stof (humus) in de bodem heeft dan ook vele voordelen.²⁴

- verbetert het vermogen van de bodem om water op te nemen en beperkt afvloeiing.
- levert voedsel voor nuttige organismen, zoals aardwormen.
- helpt schadelijke bodemorganismen onderdrukken, zoals aaltjes en sommige ziekten.
- geeft voedingsstoffen die in de meeste commerciële meststoffen ontbreken.
- helpt voorkomen dat vitale voedingsstoffen wegspoelen.
- vermindert de behoefte aan meststoffen.
- vergroot de poriënruimte voor een degelijke lucht- en waterbeweging.
- verbetert de structuur en drainage van alle gronden, maar vooral van bodems met een hoog kleigehalte.
- verbetert zandige gronden door het vermogen te vergroten om water en voedingsstoffen vast te houden.
- vermindert bodemerosie.
- helpt de grond in de zomer koeler en in de winter warmer houden.

Het gebruik van bodemverbeterende middelen laat toe om het gehalte aan organische stof in de bodem te verhogen. Deze producten bezitten een groot deel aan stabiele organische stof ten opzichte van de hoeveelheid nutriënten. GFT- en groencompost zijn uitermate geschikt om de hoeveelheid organische stof in bodem te verhogen, met slechts een beperkte inbreng van voedingselementen. Verschillend hiermee zijn de organische meststoffen zoals dierlijk mest, welke meer beschikbare nutriënten hebben en in verhouding een lager gehalte aan stabiele organische stof. Om een goede kwaliteit te garanderen dient het gehalte aan organische stof in GFT- en groencompost hoger te zijn dan 18gew% op vers materiaal.

4.5.2 Normen en compendiummethoden

De beschikbare analysemethoden opgenomen in het Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA) aangaande de bepaling van het gehalte aan organische stof zijn hieronder beschreven.

EN 13039:2000 Soil improvers and growing media – Determination of organic matter content and ash.²⁵

Een testportie wordt gedroogd bij 103°C en vervolgens verast bij 450°C gedurende 6 uur. Het gehalte aan organisch materiaal wordt berekend als gewichtspercentage op droog product.

CMA 2/IV/C.3 Bepaling van de organische stof en het koolstofgehalte in compost.

Een gekende hoeveelheid gedroogd en voorbehandeld monster (105°C) wordt in een porseleinen kroesje gebracht en uitgedroogd in een moffeloven bij 550°C gedurende minstens 4 uur.

4.5.3 Organische stof – organische koolstof

In de praktijk wordt voor compost doorgaans de parameter organische stof als maatstaaf gehanteerd alhoewel bij de beoordeling van de compost het gehalte aan organische koolstof primeert. Tijdens de afbraakprocessen van compost is het immers de organische koolstof die als CO₂ wordt vrijgezet. Bovendien wordt de kwaliteit van compost oa. beoordeeld op basis van de C/N verhouding. Deze verhouding moet lager zijn dan 18 opdat de compost geen stikstof zou onttrekken uit de bodem.

Gezien als bepalingsmethode steeds de gloeiverliesmethode wordt voorgeschreven, dient het organisch koolstofgehalte berekend te worden uit het gehalte organische stof gebruikmakend van een conversiefactor. De verhouding organische stof / koolstof bedraagt voor GFT- en groencompost 1.8.

Analysen van 10 groencomposten en 8 GFT-composten, uitgevoerd door de Universiteit Gent, Faculteit LTBW, en waarbij zowel het gloeiverlies bij 550°C als de TOC analyse werden uitgevoerd, bevestigden deze factor. De gemiddelde waarde voor deze factor bedroeg 1.8 met een relatieve spreiding van 5.6%.

Gezien het feit dat voor GFT- en groencompost de conversiefactor tussen organische stof en organische koolstof vrij constant is, kan de bepaling van het organisch stofgehalte als maat voor de organische koolstof aangewend worden. Bij de bepaling van het gehalte aan organisch stof kan bovendien een aanzienlijke hoeveelheid monster – ongeveer 10 g - worden afgewogen, wat omwille van de heterogeniteit van compost aangewezen is.

4.5.4 Overzicht Vito studie: bepaling van organische stof in compost met en zonder TCA wassing

De compendiummethode voor de bepaling van organische stof in compost is herzien in november 2001. Bij de voorgaande versie van de CMA methode (mei 1994) diende een wassing met trichloorazijnzuur (TCA ter verwijdering van laagmoleculair niet-humusvormend organisch materiaal, carbonaten en metalen) uitgevoerd te worden, gevolgd door een droging bij 140°C en een verassing bij 550°C gedurende 2 uur. Ter uniformisering en ter vereenvoudiging van de analyse werd bij de ringtest AARDE (Ovam) in juni 2000 geëvalueerd of een verassing bij 550°C gedurende 2 uur, zonder wassing met TCA, kan toegepast worden voor de bepaling van het organisch stofgehalte in compost.

4.5.4.1 Resultaten ringtest voor de erkenning van compostonderzoek

Voor de evaluatie van de analysemethoden werden zowel de resultaten van een groencompost als van een GFT compost geëvalueerd.

Tabel 5: Bepaling van het organisch stofgehalte op vers materiaal (gew%)

Labo	Groencompost (A)		GFT compost (C)	
	CMA2/IV/C.3	CMA2/II/A.2	CMA2/IV/C.3	CMA2/II/A.2
1	29.2	26.6	31.5	30.4
2	31.6	27.6	31.5	30.1
4	29.4	27.6	31.2	29.8
6	30.9	28.7	28.3	28.9
7	32.1	30.3	33.0	33.8
8	32.3	31.1	31.6	32.5
9	34.8	28.4	27.3	31.9
10	34.2	34.2	41.4	41.4
12	31.8	32.4	29.7	34.4
13	27.0	28.4	29.2	32.1
15	28.1	29.4	29.8	28.9
gemidd	31.0	29.5	31.3	32.2
stdev	2.4	2.3	3.7	3.6
RSD (%)	7.8	7.7	11.9	11.1

De deelnemende laboratoria dienden het organische stof gehalte uit te voeren volgens de compendiummethode CMA2/IV/C.3 versie mei 1994 (TCA wassing, 550°C, 2 uur) als volgens CMA2/II/A.2 (zonder TCA wassing, 550°C, 4 uur). Alle resultaten werden verwerkt in het Vito rapport 2001/MIM/R/74.²⁶ De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 5. De vergelijkende resultaten vertonen geen significante verschillen tussen beide analysemethoden.

4.5.4.2 Bespreking en aanvullende analyses

De resultaten werden voorgelegd aan de Werkgroep Compost onder toezicht van OVAM en vertegenwoordigd door L. Debaene (OVAM), W. Devliegher (VLACO), I. Van Hauteghem (Rijksontledingslabo Gent), M. De Wolf (Federaal Ministerie van Landbouw), K. Tirez (Vito) en C. Vanhoof (Vito). Op basis van de bekomen resultaten werd besloten dat een wassing met TCA op beide monsters geen significante invloed had op het organisch stof gehalte. Vooraleer een definitieve analysemethode werd uitgeschreven, werden nog een aantal additionele testen vooropgesteld. In het kader van de uniformisering van de compendiumanalysemethoden werd de verassing bij 550°C verder onderzocht. Ter optimalisatie van de methode werden de 2 compostmonsters verast onder verschillende condities i.e. in functie van de voorbehandeling (vertrekkende van een nat monster of een gedroogd monster bij 70°C) en in functie van de tijd (2 uur, 3 uur en 4 uur).

Gezien de Europese normering terzake werd eveneens de EN13039 norm welke de bepaling van organische stoffen in bodemverbeterende middelen beschrijft, geëvalueerd. De methode omschrijft een verassing bij 450°C gedurende 6 uur na voordroging bij 105°C. Bij deze methode is eveneens geen wassing met trichloorazijnzuur voorzien.

De verschillende testen werden uitgevoerd op de referentiemonsters van de ringtest voor de erkenning van compostonderzoek. De resultaten zijn beschreven in Tabel 6.

Tabel 6: Bepaling van organische stof op vers materiaal (gew%)

Monster	Vorbereiding	550°C 2 uur	550°C 3 uur	550°C 4 uur	450°C 6 uur
Groencompost (A)	nat	30.13 ±1.99	31.73 ±1.19	31.22 ± 0.94	31.35 ± 1.17
	70°C	31.27 ±0.49	31.18 ± 0.65	31.55 ±0.77	
	105°C				
GFT compost (C)	nat	40.50 ±4.07	40.58 ±5.29	37.26 ±4.70	39.35 ± 0.93
	70°C	37.41 ±0.48	38.38 ±0.88	36.48 ±0.64	
	105°C				

Alle analyses werden in 3-voud uitgevoerd.

De bekomen data werden statistisch geëvalueerd op basis van een onafhankelijke 2-zijdige t-test met een confidentieniveau van 95%. De resultaten in functie van de tijd (2 uur, 3 uur en 4 uur) voor éénzelfde voorbehandeling werden onderworpen aan een t-test. Vermits de verschillende tijden geen significant verschil opleverden, werden voor éénzelfde voorbehandeling de resultaten gebundeld. De verschillende procedures (exclusief tijdsfactor) werden nogmaals aan een t-test onderworpen. Er werden geen significante verschillen waargenomen.

Op basis van deze resultaten kan men stellen dat de verschillende analysemethoden gelijkwaardige resultaten opleveren voor beide compostmonsters.

Door STOWA (Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer) werd een uitgebreide studie uitgevoerd aangaande de bepaling van organische stof, gloeirest en organische koolstof.¹¹ In deze studie werden verschillende testen uitgevoerd op de relatie tussen de verbrandingstemperatuur en het meetresultaat. Hieruit blijkt dat een verbranding bij minimaal 550°C nodig is om moeilijk oxideerbare verbindingen af te breken. Bij verbrandingen vanaf 600°C treedt er ontleding op van carbonaten en dit zorgt voor een vals positieve bijdrage bij de organische stofbepaling. Hieruit kan men afleiden dat een verassingstemperatuur van 550°C de voorkeur draagt.

4.5.4.3 Besluit

In het kader van de uniformisering van analysemethoden werd voor de bepaling van de organische stof van compostmonsters de analysemethode aangepast waarbij een bepaling wordt uitgevoerd conform de asrestbepaling van vaste monsters (CMA2/II/A.2). Volgende procedure werd voorgeschreven:

- voorbehandeling: 105°C
- verassing 550°C gedurende minimaal 4 uur
- eenheid: gewichts % organische stof op vers materiaal

4.5.5 Besluit

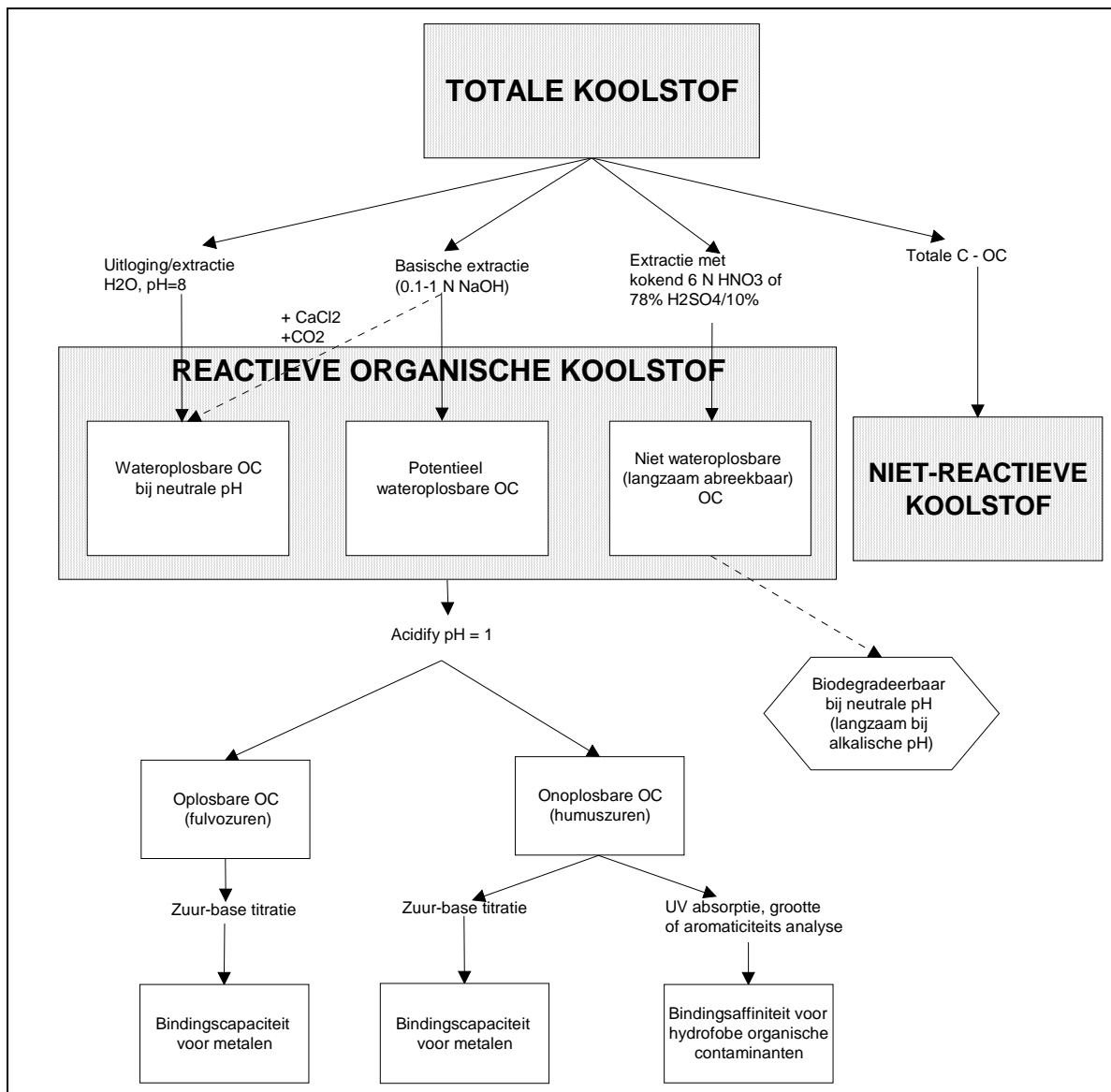
In de beoordeling van de kwaliteit van compost, primeert eveneens het gehalte aan organische koolstof. Gezien het feit dat de verhouding (factor = 1.8) tussen organische stof en organisch koolstof weinig variabel is voor GFT- en groencompost, wordt geopteerd om de eenvoudig uitvoerbare *gloeiverliesmethode* gebaseerd op de Europese standaard EN 13039:2000 en zoals beschreven in het compendium CMA2/IV/C.3, te weerhouden als referentiemethode.

5 BEPALING VAN VERSCHILLENDE FRACTIES (ORGANISCH) KOOLSTOF

Zoals reeds in detail besproken in paragraaf 2, bestaat natuurlijk organisch materiaal in bodems grotendeels uit humusbestanddelen opgebouwd uit verschillende fracties i.e. fulvozuren, humuszuren en en humine. Deze organische koolstofverbindingen kunnen het transport van contaminanten, bijvoorbeeld zware metalen en organische verontreinigingen, in waterige milieu's beïnvloeden.²⁷ De beschikbaarheid en de transporteigenschappen van de organische koolstof zijn hiervoor bepalende factoren. Omdat deze variëren voor verschillende verbindingen draagt de karakterisering van de organische koolstofpool bij aan inzicht in de mate van transport van contaminanten. Naast binding van contaminanten kan aanwezigheid van organisch koolstof invloed hebben op de condities van het milieu. Door de afbraak van organisch materiaal kunnen reducerende condities ontstaan, waardoor het uitlooggedrag van zware metalen kan veranderen. Met dit soort effecten, die sterk afhankelijk zijn van de eigenschappen van het organisch materiaal, zou rekening gehouden kunnen worden bij het storten van afval.

De uitloogbare fractie van de zware metalen en de organische verontreinigingen is sterk gerelateerd aan de fulvozuur, humuszuur en humine fracties van de organische stof. Voor zware metalen, voornamelijk gebonden aan de fulvo- en humuszuren, betekent dit dat een relatief groot gedeelte van de verontreiniging potentieel uitloogbaar is. De organische verontreinigingen binden voornamelijk aan de humine fractie. Deze fractie is onoplosbaar wat leidt tot een grote retentie van de organische stof in de bodem. Aangezien dit leidt tot grote verschillen in de retentie van zware metalen en organische verontreinigingen strekt het tot aanbeveling een extractie uit te voeren die onderscheidt maakt tussen de drie te onderscheiden fracties.

Een beschikbaarheidstest die inzicht geeft in de koolstoffracties die kunnen bijdragen aan transport van contaminanten, is daarom interessant. In het AVNM-project 218 is een haalbaarheidsstudie uitgevoerd naar genormaliseerde methoden voor de bepaling van beschikbaarheid en de rol van organisch koolstof in grond-, afval- en bouwstoffen.²⁸ Dit literatuuronderzoek heeft tot een karakteriseringsschema geleid zoals weergegeven in Figuur 4. Het schema is gebaseerd op de belangrijkste stofeigenschappen en deelt het organisch koolstof op in twee hoofdgroepen: niet-reactief (inert) en reactief organisch koolstof. Het reactief organisch koolstof wordt vervolgens opgedeeld in drie fracties: wateroplosbaar, potentieel wateroplosbaar en niet-wateroplosbaar, waarbij de laatste fractie slechts langzaam afbreekbaar is. Deze fracties worden direct bepaald d.m.v. de verschillende bepalingen, ofwel indirect door het verschil te nemen tussen twee bepalingen, zoals bijvoorbeeld bij de bepaling van de inerte koolstofpool.



Figuur 4: Schema ter karakterisering van organisch koolstof ²

In 2003 is het AVNM-project 247 opgestart voortbouwend op de resultaten van bovenstaand literatuuronderzoek. Het project heeft tot doel het ontwikkelen en valideren van de genormaliseerde methoden voor de bepaling van inert, afbreekbaar en slecht en/of potentieel wateroplosbaar (organisch) koolstof.

6 BESLUIT

In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de belangrijkste voor- en nadelen van de 3 analytische bepalingmethoden.

Tabel 7: Vergelijking van de analytische methoden

	Gloeiverlies	Dichromaatmethode	Elementaire analyse
Meting	Organische stof	Organische koolstof	Organische koolstof
Conversiefactor OS/OC	-	Bodem: 1.72 Compost: 1.8 Afval: variabel	Bodem: 1.72 Compost: 1.8 Afval: variabel
Detectie	Massaverlies	Gevormde Cr ³⁺ (spectrofotometrisch) Overmaat Cr ₂ O ₇ ²⁻ (titratie)	Gevormde CO ₂
Selectiviteit voor C	Aselectief voor C	Aselectief voor C (bepaling van oxideerbaarheid)	Selectief voor C
Monstervoorbehandeling	Drogen	Drogen Malen	Drogen Malen
Monsterhoeveelheid	± 50 g	20-500 mg	10-20 mg, 50-100 mg bij < 0.5% C
Juistheid/specificiteit	+	++	+++
Interferentie	+++	++ (Fe ²⁺ , S ²⁻ , Cl)	+
Investing	+	+	+++
Moeilijkheid analyse	+	+++	++
Arbeidsintensiviteit	+	+++	++
Veiligheid	+	+++ (Gebruik van toxische stoffen)	++

+: het aantal geeft aan in hoeverre het betreffende kenmerk tot uiting komt

Bepaling van organische stof/koolstof in bodems. Gezien het belang van een correcte bepaling van het gehalte aan organische koolstof in bodems in het kader van de Vlarebo wetgeving, dient de meest betrouwbare bepalingmethode hiervoor weerhouden te worden. Op basis van de beschikbare gegevens kan men stellen dat de *elementaire analysemethode* (TOC), conform de internationale standaard ISO 10694:1995, een rechtstreekse selectieve analyse toelaat van het koolstof gehalte en bijgevolg als referentiemethode de voorkeur geniet. De *dichromaatmethode* – de huidige referentiemethode - resulteert in vergelijkende analyseresultaten, maar strekt minder tot aanbeveling omwille van mogelijke interferenties en het gebruik van toxische stoffen; maar kan wel weerhouden worden als een gelijkwaardige alternatieve meetmethode. De *gloeiverliesmethode* kan niet toegepast worden omdat deze methode te sterk onderhevig is aan interferenties en geen accurate bepaling van het organisch koolstof gehalte toelaat.

Bepaling van organische stof/koolstof in afvalstoffen. Zoals kan afgeleid worden uit het wetgevend kader speelt bij de karakterisatie van afval de brandbaarheid van de afvalstof, wat kan vertaald worden als de hoeveelheid aanwezige organische koolstof een cruciale rol. De conversiefactor tussen de organische stof en organische koolstof is hier niet éénduidig en afhankelijk van het type afvalstof kan deze zeer uiteenlopend zijn. Op basis van de beschikbare gegevens kan men vanuit wetenschappelijk oogpunt stellen dat enkel de *elementaire analysemethode* (TOC), conform de Europese standaard EN 13137: 2001, een

rechtstreekse selectieve analyse toelaat van het koolstof gehalte. De *gloeiverliesmethode* kan slechts als een indicatieve, niet-gelijkwaardige methode aangewend worden. Deze methode is onderhevig aan interferenties wat op regelmatige basis resulteert in vals positieve meetwaarden voor het gehalte aan organische componenten (vooral bij metaalhoudende slibs).

Bepaling van organische stof in compost. In de beoordeling van de kwaliteit van compost, primeert eveneens het gehalte aan organische koolstof. Gezien het feit dat de verhouding (factor = 1.8) tussen organische stof en organisch koolstof weinig variabel is voor GFT- en groencompost, wordt geopteerd om de eenvoudig uitvoerbare *gloeiverliesmethode* gebaseerd op de Europese standaard EN 13039:2000 en zoals beschreven in het compendium CMA2/IV/C.3, te weerhouden als referentiemethode.

Samengevat kan gesteld worden dat als geharmoniseerde referentiemethode voor bodem en afval de elementaire analysemethode (TOC) wordt aanbevolen en voor compost de gloeiverliesmethode.

Niettegenstaande zijn in de huidige Europese Beschikking 2003/C 20 E/16 betreffende ‘Voorstel voor een beschikking van de Raad tot vaststelling van criteria en procedures voor het aanvaarden van afvalstoffen op stortplaatsen overeenkomstig artikel 16 en bijlage II van Richtlijn 1999/31/EG betreffende het storten van afvalstoffen’ zowel de parameters LOI (gloeiverlies) als TOC (elementaire analyse) genormeerd.

REFERENTIES

-
- ¹ Nelson D.W. and L.E. Sommers, *Total carbon, organic carbon and organic matter*, In: Methods of Soil Analysis, Part 2 – Chemical and Microbiological Properties, 2nd Ed., Edited by A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney, American Society of Agronomy, Madison, WI, 1982.
- ² AVNM-project 218: *Karakterisering organische stof: Haalbaarheidsstudie naar genormaliseerde methoden voor de bepaling van de beschikbaarheid en rol van organische stof in grond,- afval- en bouwstoffen m.b.t. verhoging van de uitloging van slecht water-oplosbare verontreinigingen*, R.N.J. Comans, J. Filius, A. Van Zomeren, H.A. van der Sloot, april 2000.
- ³ Nelson D.W. and L.E. Sommers, *Total carbon, organic carbon and organic matter*, In: Methods of Soil Analysis, Part 3 – Chemical Methods, Edited by D.L. Sparks et al., American Society of Agronomy, Madison, WI, 1996.
- ⁴ Ferrari St., Belevi H. and Baccini P., *Chemical speciation of carbon in municipal solid waste incinerator residues*, Waste Management, **22**, 303-314 (2002).
- ⁵ Informatie ter beschikking op Vlavo website <http://www.vlaco.be>
- ⁶ Zaccheo P., Ricca G. and Crippa L., *Organic matter characterization of composts from different feedstocks*, Compost Science & Utilization, **Vol 10, No 1**, 29-38 (2002).
- ⁷ VLAREM II: Besluit van de Vlaamse regering houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne (VLAREM II), B.S. 31 juli 1995.
- ⁸ VLAREBO: Besluit van de Vlaamse regering 5 maart 1996 houdende vaststelling van het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering (VLAREBO), B.S. , 27 maart 1996.
- ⁹ VLAREM II: Besluit van de Vlaamse regering houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne (VLAREM II), B.S. 31 juli 1995.
- ¹⁰ Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA) ter beschikking op de Vito website <http://www.vito.be/milieu/milieumetingen8a.htm>.
- ¹¹ Stowa 97-30: Bepaling van organische stof, gloeirest en organische stof.
- ¹² Vlarebo, Vlaams Reglement betreffende de bodemsanering, gecoördineerd besluit van de Vlaamse regering dd. 5 maart 1996.
- ¹³ ISO 14235:1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.
- ¹⁴ ISO 10694:1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).
- ¹⁵ EN 13137:2001 Charaterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments.
- ¹⁶ EN Draft standard – work document N295:2002 of TC292/308: Characterization of waste, sludge and sediments – Determination of loss of ignition.
- ¹⁷ Lauwers J., Corthouts V., Tirez K. en De Brucker N., *Vergelijkend onderzoek voor de bepaling van het gehalte aan organisch materiaal in bodem*, Vito rapport 2000/MIM/R/076, 2000.
- ¹⁸ Soon Y.K. and Abboud A., *A comparison of several methods for soil organic carbon determination*, Commun. Soil Sci. Plant Anal, **22(9&10)**, 203-211(1991).

-
- ¹⁹ Chacón N., Dezzio N., Fölster H. and Mogollón P. , *Comparison between colorimetric and titration methods for organic carbon determination in acidic soils*, Commun. Soil Sci. Plant Anal, **33(1&2)**, 203-211(2002).
- ²⁰ EN 12879:2000 Characterization of sludges – Determination of the loss on ignition of dry mass.
- ²¹ Völker M., Ist der Glühverlust ein sinnvoller Parameter für die Beurteilung von Industrieabfällen?, MÜLL und ABFALL, 12/91.
- ²² Kraschon G., Schmidt C.U und Bahadir A.M., *Verschiedene Methoden zur bestimmung des organischen, anorganischen und gesamtkohlenstoffgehaltes (TOC, TIC, TC) in ausgewählten festen Abfallmtrizes*, MÜLL und ABFALL, 3/93.
- ²³ Westermann H., Gade B., Layh M. und Amsonit N., *Kohlenstoffanalyttik in festen Sonderabfallproben – Bestimmung des organischen Kohlenstoffs*, MÜLL und ABFALL, 4/95.
- ²⁴ Tuingrond verbeteren... met compost, brochure uitgegeven door Vlaco.
- ²⁵ EN 13039:2000 Soil improvers and growing media – Determination of organic matter content and ash.
- ²⁶ Vanhoof C. en Tirez K., *Compost: evaluatie alternatieve analysemethoden*, Vito rapport 2001/MIM/R/74, 2001.
- ²⁷ NEN Nieuwsbrief Milieunormalisatie – december 2002.
- ²⁸ *Trace elements in soils and plants*, 2nd edition, A. Kabata-Pendias, H. Pendia, CRC Press, London, 1992.

BIJLAGE 1: Analyseresultaten van 60 bodemmonsters geanalyseerd volgens verschillende meetmethoden

Staal Vito-nummer	Elementaire analyse %TOC	Chemische oxidatie %TOC	Gloeiverlies* % TOC
96RAN020	1.57	1.73	3.01
98RAN040	3.90	3.82	7.21
98RAN056	4.25	5.02	7.45
98RAN082	5.34	5.20	7.64
987121	1.46	1.40	
987178	0.18	0.21	
987126	1.11	1.04	
992516	0.72	0.77	
992739	1.00	1.13	
994500	2.90	2.96	
995322	0.95	0.98	
986296	1.15	1.04	2.58
986295	2.29	2.22	2.99
986294	10.09	9.77	11.21
986222	0.68	0.52	1.69
986221	0.70	0.69	1.69
986220	0.65	0.54	1.56
986219	1.02	0.92	1.88
986040	1.71	1.42	2.31
985613	1.17	1.06	1.92
985394	4.78	4.72	4.60
980923	13.59	14.84	8.54
980925	6.28	6.15	5.01
980927	12.25	10.64	7.30
981049	8.37	7.06	4.65
982229	2.81	2.64	3.66
983229	2.79	2.60	1.73
986052	1.66	1.74	2.21
986426	1.16	1.22	1.58
986427	1.12	1.10	1.57
986428	4.40	4.24	4.23
985392	3.46	2.98	2.85
987129	1.35	1.10	2.37
986885	1.99	2.30	1.65
983617	3.41	3.22	3.61
982741	3.32	3.32	3.03
983481	1.87	1.12	2.16
985393	0.98	0.72	1.19
986859	0.20	0.20	0.50
987128	1.04	1.18	1.33

Staal Vito-nummer	Elementaire analyse %TOC	Chemische oxidatie %TOC	Gloeiverlies* % TOC
990001	0.62	0.58	0.77
990002	1.09	1.06	1.42
990003	0.91	0.90	1.38
991384	0.84	0.67	0.89
991385	0.22	0.22	0.55
992372	2.24	1.89	2.45
992373	2.20	1.82	2.92
992808	0.96	0.96	1.30
992809	1.03	0.97	1.57
993263	0.62	0.62	1.02
993264	0.64	0.64	1.27
994054	6.29	6.06	7.97
994055	8.89	9.04	10.06
994056	11.07	9.06	9.94
99RAN086	2.19	2.28	2.31
99RAN087	2.89	2.82	3.62
99RAN088	1.60	1.63	2.11
99RAN089	4.19	4.08	5.33
99RAN090	1.37	1.32	1.59
99RAN091	2.67	2.42	2.72
99RAN092	2.77	2.78	2.78
99RAN093	2.72	2.66	3.15

* het organisch stof gehalte werd omgezet naar het organisch koolstof gehalte, rekening houdend met de factor 1.72