

**BEPALINGSMETHODEN VOOR REAKTIEVE EN
INERTE VORMEN VAN KOOLSTOF IN GROND, BOUW-
EN AFVALSTOFFEN**

ANVM project 247

R.N.J. Comans
J.J. Steketee (TAUW)
A. van Zomeren
E. Zuiver

Verantwoording

ANVM projekt 247: Bepalingsmethoden voor inert, afbreekbaar en slecht en/of potentieel wateroplosbaar (organisch) koolstof. ECN projectnummer: 7.2846.

INHOUD

SAMENVATTING	5
1. INLEIDING	9
2. MATERIALEN EN METHODEN	11
2.1 Grond, bouw- en afvalstoffen	11
2.2 Beschrijving van de bepalingsmethoden	11
2.2.1 Samenhang tussen de te bepalen koolstoffracties	11
2.2.2 Bepalingmethode totaal (organisch + elementair) koolstof en berekening inert koolstof	12
2.2.3 Bepaling reactief koolstof en berekening niet-wateroplosbaar, potentieel afbreekbaar koolstof	12
2.2.4 Potentieel wateroplosbaar (organisch) koolstof	13
2.2.5 Actueel wateroplosbaar (organisch) koolstof	14
2.2.6 Bepalingmethode opgelost humus- en fulvozuur en de fractie hydrofiel organisch koolstof (verkorte IHSS procedure)	15
3. RESULTATEN EN DISCUSSIE	17
3.1 Totaal, organisch, elementair en anorganisch koolstof	17
3.1.1 Vergelijking tussen TOC en gloeiverlies	17
3.1.2 Vergelijking koolstoffracties tussen C-selectieve en thermogravimetrische methoden	18
3.2 Bepaling reactief koolstof en berekening niet-wateroplosbaar, potentieel afbreekbaar koolstof	21
3.2.1 Onderzoek selectiviteit	21
3.2.2 Nauwkeurigheid	25
3.2.2.1 Invloed filter	25
3.2.2.2 Herhaalbaarheid bepaling gloeiverlies	25
3.2.2.3 Herhaalbaarheid TOC bepaling	26
3.2.2.4 Herhaalbaarheid bepaling reactieve organische stof	26
3.2.2.5 Herhaalbaarheid bepaling reactief koolstof	27
3.2.2.6 Samenvatting	27
3.2.3 Gewenste bepalingsgrenzen	28
3.3 Potentieel wateroplosbaar (organisch) koolstof	29
3.4 Actueel wateroplosbaar (organisch) koolstof	32
3.5 Onderbouwende informatie: eigenschappen potentieel en actueel wateroplosbaar koolstof	34
3.6 Relatief belang van de verschillende koolstof fracties	39
3.7 Evaluatie van reactief versus wateroplosbaar koolstof	40
3.8 Implicaties van beoordeling op basis van reactief koolstof	41
3.9 Gloeiverlies versus TOC	41
3.10 Formulering van ontwerp normteksten	42
4. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	43
5. REFERENTIES	47
BIJLAGE 1: VOORONDERZOEK METHODEN REACTIEF KOOLSTOF	49
BIJLAGE 2. GLOEIVERLIES EN SELEKTIEVE KOOLSTOF BEPALINGEN	53
BIJLAGE 3. ONTWERP NORMTEKST “METHODE VOOR DE BEPALING VAN HET REACTIEVE EN HET NIET-REACTIEVE DEEL VAN DE ORGANISCHE STOF IN VASTE GROND- EN STEENACHTIGE MATERIALEN EN IN AFVALSTOFFEN”	55
ECN-C--03-127	3

BIJLAGE 4. ONTWERP NORMTEKST “METHODE VOOR DE BEPALING VAN POTENTIEEL EN ACTUEEL WATEROPLOSBAAR KOOLSTOF IN VASTE GROND- EN STEENACHTIGE MATERIALEN EN IN AFVALSTOFFEN”	57
--	----

SAMENVATTING

Het onderhavige ANVM project 247 heeft als doel het ontwikkelen, valideren en opstellen van een norm voor de bepaling van de fracties niet-reactief (inert), reactief (potentieel afbreekbaar), niet-, actueel- en potentieel-wateroplosbaar (organisch) koolstof. Daarnaast wordt beoogd om met dit project bij te dragen aan onderbouwing van de relatie tussen de onderscheiden koolstofvormen en de verhoogde uitloging van zware metalen en slecht-oplosbare organische verontreinigingen, en de (biologische) afbreekbaarheid. Het onderzoek is verdeeld in twee fasen. In fase 1 zijn de bepalingsmethoden geoptimaliseerd op basis van vier monsters uit de totale set van 12 te onderzoeken materialen. In fase 2 zijn de overige matrices en de prestatiekenmerken onderzocht, is de validatie en onderbouwing van de verschillende bepalingsmethoden beschreven en zijn NVN teksten opgesteld. Dit rapport beschrijft het geheel aan resultaten van de beide onderzoeksfasen.

Het onderscheid tussen de verschillende te onderscheiden koolstoffracties wordt gemaakt door parallel verschillende bepalingen uit te voeren en de resulterende gehalten van elkaar af te trekken. De volgende fracties worden onderscheiden:

- **Totaal (organisch + elementair) koolstof (TOC)** omvat alle koolstofvormen (m.u.v. anorganisch koolstof) en wordt bepaald door gloeiverlies of door een koolstof-selectieve TOC bepaling
- **Reactief (organisch) koolstof (ROC)** omvat actueel-wateroplosbaar, potentieel-wateroplosbaar en niet-wateroplosbaar, potentieel afbreekbaar koolstof en wordt bepaald d.m.v. een zwavelzuur/peroxide extractie. Wanneer de bepalingen van organische stof op basis van gloeiverlies zijn uitgevoerd, wordt deze fractie aangeduid als Reactieve Organische Stof of ROM (Reactive Organic Matter). Uit het verschil tussen TOC en ROC wordt de fractie **niet reactief (inert) koolstof (NROC)** berekend.
- **Potentieel wateroplosbaar (organisch) koolstof (PWOC)** omvat ook het actueel-wateroplosbare koolstof en wordt bepaald door een loog-extractie. Uit het verschil met Reactief organisch koolstof wordt de fractie **Niet-wateroplosbaar, potentieel afbreekbaar koolstof (ROC-PWOC)** berekend.
- **Actueel wateroplosbaar (organisch) koolstof (AWOC)** wordt bepaald door uitloging/extractie bij neutrale pH

Totaal (organisch + elementair) koolstof

Voor de meeste onderzochte monsters levert de gloeiverlies (LOI) bepaling conform NEN 5754 een goede kwantificering van de fracties organisch + elementair koolstof (TOC). Voor de meeste monsters leveren LOI en TOC vergelijkbare (< 10%) resultaten op. Dit is met name het geval bij monsters waarvan het aanwezige koolstof hoofdzakelijk aanwezig is in de vorm van relatief vers organisch materiaal. Bij enkele materialen (Malburg havenslib, zeefzand, teerhoudend asfaltgranulaat en roet) kan het organisch koolstofgehalte d.m.v. een LOI bepaling tot ca. een factor twee afwijken van een koolstof-selectieve TOC meting. Bij deze vergelijking is echter de vorm van het aanwezig koolstof van belang om %LOI naar %C om te kunnen rekenen. Voor elementair koolstof is $\%C \approx \%LOI$, voor organisch koolstof $\approx 0.5 * \%LOI$ en voor carbonaat ($MgCO_3$ dat bij $550^\circ C$ kan ontleden) $\approx 0.27 * \%LOI$. Een koolstof-selectieve TOC meting is daarom het meest eenduidig als er op koolstofbasis beoordeeld moet worden.

Reactief koolstof en niet-wateroplosbaar potentieel afbreekbaar koolstof

Uit de screening van sterk verschillende matrices blijkt dat milde oxidatie met zwavelzuur en waterstofperoxide een geschikte methode is om onderscheid te maken tussen reactieve en niet reactieve organische stof. De methode is in beperkte mate aangepast ten opzichte van de in NTA 8204 beschreven methode voor de bepaling van de biomassa-fractie in secundaire brandstoffen. De aanpassingen gelden de waterstofperoxide dosering en de tijdsduur van het uitgloeien.

Uit het onderzoek blijkt dat technisch gezien de reactiviteit van organische stof zowel op basis van gloeiverlies (LOI) als op basis van TOC kan worden bepaald. Voor enkele monsters, met name bodem (BG) en havenslib (Malburg) worden echter grote afwijkingen tussen LOI en TOC gevonden. Vooralsnog geldt dat in ieder geval bij lage gehalten (< ca. 2%) aan organische stof de voorkeur wordt gegeven aan bepaling van TOC. De herhaalbaarheid van duplo-bepalingen in termen van de variatie-coëfficiënt is meestal beter dan 10%. Bij de bepaling op basis van het gloeiverlies is de maximale waarde 36%. Dit betreft echter waarnemingen uit verschillende proefseries. Indicatief zijn de bepalingsgrenzen voor reactieve organische stof op basis van gloeiverlies 1% en op basis van TOC 0,1%.

Potentieel wateroplosbaar koolstof

Het uitgangspunt voor de meting van potentieel wateroplosbaar koolstof is een loogextractie, waarvan diverse varianten zijn onderzocht op een bodemmonster (BG), havenslib (Malburg), AVI-bodemas en Compost (CW5). Voor alle extractiestappen zijn ook de eigenschappen van de geëxtraheerde organische stof bepaald in termen van het aandeel humus-, fulvo- en hydrofiele zuren. Met name humus- en fulvozuren leiden tot een verhoogde uitloging van zware metalen en slecht-oplosbare organische verontreinigingen. Mede op basis van deze bevindingen is een procedure bestaand uit 1 extractiestap bij L/S = 10 met 0.1 M HCl + 3 extractiestappen bij L/S = 10 met 0.1 M NaOH het meest perspectiefvol gebleken voor de meting van potentieel wateroplosbaar koolstof. Deze procedure is vervolgens in duplo toegepast op de gehele set van 12 monsters. Met deze procedure lijkt het wateroplosbaar koolstof grotendeels geëxtraheerd te worden, conform hetgeen met deze procedure wordt beoogd. De herhaalbaarheid van de gehele procedure (4x extractie + 4x DOC analyse) is voor de meeste monsters goed: de relatieve standaarddeviatie ligt bij 10 van de 12 monsters ruim onder de 15%.

Actueel wateroplosbaar koolstof

Voor de meting van actueel wateroplosbaar koolstof vormde het uitgangspunt een extractie met water bij neutrale pH. Ook bij deze procedure zijn, ter onderbouwing van de te selecteren procedure, voor de verschillende extractiestappen de eigenschappen van het geëxtraheerde organisch koolstof bepaald in termen van het aandeel humus-, fulvo- en hydrofiele zuren. Vanwege het beperkte effect van pH dat is waargenomen in de range tussen 7 en 8 is, om tot een zo eenvoudig mogelijke procedure te komen, een ANC test (prEN 14429) geselecteerd met een eind pH van 7.5 ± 0.5 . Als extractietijd wordt 48 uur aanbevolen. Deze procedure is vervolgens in duplo toegepast op de gehele set van 12 monsters om ook de herhaalbaarheid te kunnen beoordelen. De herhaalbaarheid van de gehele procedure (ANC test + DOC analyse) is voor op één na (teerhoudend asfalgranulaat) alle monsters goed: de relatieve standaarddeviatie ligt bij 11 van de 12 monsters ruim onder de 10%.

Tenslotte is de relatieve bijdrage van de verschillende organische stoffracties aan het TOC gehalte van alle onderzochte monsters geëvalueerd. Naast het actueel wateroplosbaar organisch koolstof, dat in ieder geval van belang is voor de beoordeling van de uitloging van DOC, is het relatieve belang van de overige drie fracties dusdanig dat het onderscheid daartussen zinvol wordt geacht in relatie tot de doelstelling van de te ontwikkelen methoden. Het koolstofaandeel dat potentieel kan oplossen en bijdragen aan DOC blijkt voor bijna alle monsters aanzienlijk minder dan de helft van het TOC gehalte te omvatten. Voor AVI bodemas, zeefzand, Malburg havenslib, de beide onderzochte bodem-monsters (BG en SO24) en teerhoudend asfaltgranulaat blijkt ca. de helft van de TOC zelfs inert (niet potentieel oplosbaar en ook niet afbreekbaar). Alleen bij de relatief verse organische reststoffen rioolslib, ONF (vers en verouderd), compost en Equimix afvalstof mengsel is het overgrote deel reactief (potentieel oplosbaar en/of afbreekbaar).

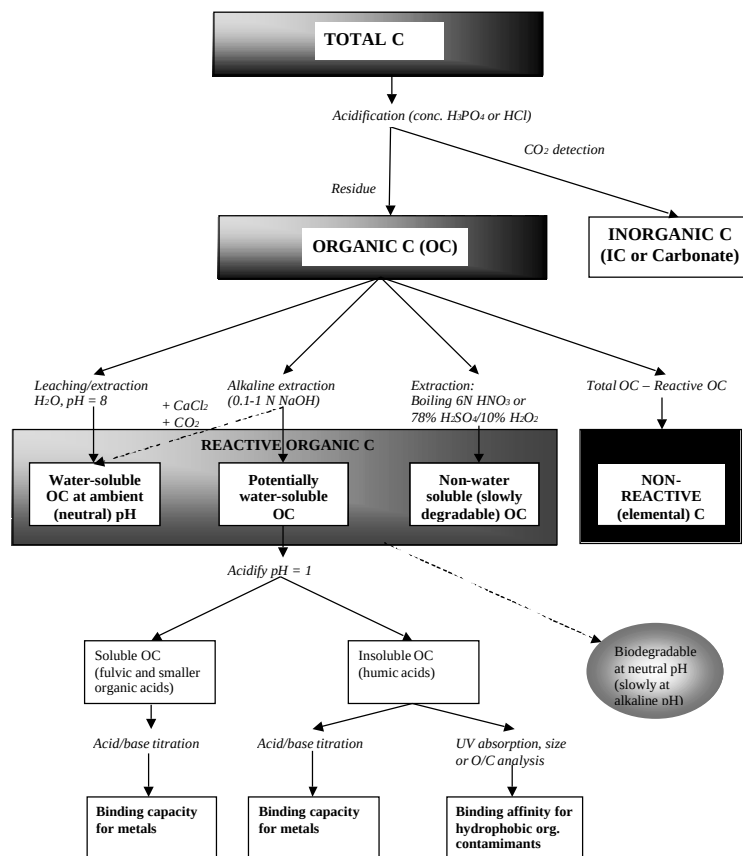
Praktijkcriteria voor het sorteren van afvalstoffen of voor de civieltechnische beoordeling van grondstoffen liggen vaak bij waarden vanaf een gloeiverlies van 5%. Omdat alleen de reactieve fractie risico's oplevert uit oogpunt van de vorming van gas of een DOC-rijk percolaat, zouden dergelijke criteria vervangen kunnen worden door een criterium gebaseerd op de meting van

reactief koolstof. Op basis van de onderzochte materialen zou er een aanzienlijke verschuiving plaatsvinden van stortplaatsen voor gevaarlijk afval naar stortplaatsen voor inert afval, als wordt beoordeeld op basis van reactief koolstof in plaats van gloeiverlies.

1. INLEIDING

Organische stof speelt een zeer belangrijke rol bij de uitloging van verontreinigingen uit grond en afvalstoffen. Koolstof in de vaste bodem- of afvalstof-matrix kan in meer of mindere mate afbreekbaar zijn en op korte of langere termijn in oplossing gaan. De aanwezigheid van opgeloste organische stof (ofwel DOC, “dissolved organic carbon”) kan de uitloging van zowel (zware) metalen als slecht-oplosbare organische verbindingen zoals PAKs en PCBs uit grond en afvalstoffen sterk verhogen. Afbreekbare organische stof kan ook leiden tot ongewenste gasvorming in stortplaatsen en inklinking van stortplaatsen en civiel-technische constructies. Zowel m.b.t. uitloging als gasproductie en inklinking wordt het risico bepaald door de reactieve fractie van de aanwezige organische stof en niet door het totale koolstofgehalte, zoals dat b.v. op basis van de gangbare gloeiverliesbepaling wordt gemeten. Gegeven een specifieke norm, kan de beoordeling op basis van de oplosbare en/of afbreekbare fractie tot een ander resultaat leiden dan de beoordeling op basis van het totaal koolstofgehalte.

In het kader van het eerdere ANVM project 218 (Comans et al., 2000) is aan de hand van literatuuronderzoek en consultatie van enkele specialisten een evaluatie uitgevoerd van de eigenschappen van organische stof in grond en afvalstoffen. Op basis daarvan is de haalbaarheid van genormaliseerde methoden voor bepaling van potentieel chemisch en/of biologisch afbreekbaar (mobiliseerbaar) organisch koolstof in grond en afvalstoffen onderzocht en tevens voor de fractie daarvan die verantwoordelijk is voor de versnelde uitloging van slecht in water oplosbare verontreinigingen (m.n. zware metalen, PAKs en PCBs). Dit onderzoek heeft geleid tot een karakteriseringsschema dat is weergegeven in Figuur 1.1.



Figuur 1.1. Schema ter karakterisering van reactieve en inerte vormen van koolstof in grond, bouw- en afvalstoffen (gemodificeerd naar Comans et al., 2000).

In het karakteriseringsschema weergegeven in Figuur 1.1 wordt totaal organisch koolstof (TOC) verdeeld in reactief en niet-reactief (inert) koolstof. Het reactieve deel wordt verder onderverdeeld in:

- *Actueel wateroplosbaar koolstof*. Deze fractie is uitloogbaar als DOC onder standaardcondities.
- *Potentiaal wateroplosbaar koolstof*. Deze fractie is uitloogbaar in sterk basisch milieu en/of op de lange termijn. Het *potentieel wateroplosbaar koolstof* kan daarom worden gezien als de “beschikbaarheid” van DOC of worden gebruikt als maat voor de vorming van DOC op het grensvlak tussen een alkalische reststof/bouwstof en grond.
- *Niet-wateroplosbaar potentieel afbreekbaar koolstof*. Bij deze laatste fractie gaat het om stoffen die op het moment van onderzoek niet oplosbaar zijn maar die in de loop van de tijd, als gevolg van afbraakreacties, geheel of gedeeltelijk in oplossing kunnen gaan en/of kunnen bijdragen aan gasvorming (CO_2/CH_4).

Het schema in Figuur 1.1 gaat uit van zo eenvoudig mogelijke procedures, die aangaande hun toepasbaarheid en prestatiekenmerken goed onderbouwd kunnen worden.

Op basis van het haalbaarheidsonderzoek werd een praktisch vervolgonderzoek nodig geacht om te komen tot definitieve procedures ter karakterisering van deze koolstoffracties en om de exacte uitvoeringscondities vast te stellen (Comans et al., 2000). Op basis daarvan werd het haalbaar geacht om te komen tot methoden die ter normalisatie kunnen worden voorgedragen. Het onderhavige ANVM project 247 vormt het vervolg op dit haalbaarheidsonderzoek en heeft de volgende doelstellingen:

- Ontwikkelen, valideren en opstellen van een norm voor de bepaling van inert, afbreekbaar, niet-, actueel- en potentieel-wateroplosbaar (organisch) koolstof
- Aantonen dat de methode voldoende discrimineert tussen de verschillende genoemde koolstofvormen
- Vaststellen en eventueel optimaliseren van de bepalingsgrenzen
- Validatie van de methode op een range van praktijkrelevante materialen in de categorieën grond, bouw- en afvalstoffen, waarbij ook de herhaalbaarheid wordt beoordeeld
- Beschrijving van de methode(n) als voornorm
- Onderbouwing van de relatie tussen enerzijds de onderscheiden koolstofvormen en de verhoogde uitloging van zware metalen en slecht-oplosbare organische verontreinigingen (zie ook de onderkant van het schema in Figuur 1.1), en anderzijds de biologische afbreekbaarheid

Het onderzoek is uitgevoerd in twee fasen. In fase 1 zijn de bepalingsmethoden geoptimaliseerd op basis van een deel van de totale set van te onderzoeken materialen. In fase 2 zijn de overige matrices en de prestatiekenmerken onderzocht, is de validatie en onderbouwing van de verschillende bepalingsmethoden beschreven en is de NVN tekst opgesteld. Dit rapport beschrijft het geheel aan resultaten van de beide onderzoeksfasen.

2. MATERIALEN EN METHODEN

2.1 Grond, bouw- en afvalstoffen

Vanuit het oogpunt om te komen tot een zo goed mogelijke validatie van de bepalingsmethoden zullen grond/slib, bouw- en afvalstoffen worden onderzocht die reeds in vooral Europees verband gekarakteriseerd zijn. Tabel 2.1 geeft de materialen weer die worden onderzocht. De grijs gemarkeerde monsters zijn gebruikt voor de eerste fase van het onderzoek. In de tweede fase zijn alle monsters uit deze tabel (m.u.v. roet) in duplo onderzocht.

Tabel 2.1. Materialen voor onderzoek naar de bepalingsmethoden met bronvermelding en referenties m.b.t. aanvullende (uitloog)gegevens. De grijs gemarkeerde monsters zijn gebruikt voor de eerste fase van het onderzoek.

Monster	Bron/herkomst	Referentie
Bodem (BG soil)	British Gas; EU project org. leaching tests	Comans (2001)
Bodem (SO24)	Ispra, EUROSIL	vd Sloot (2002)
Havenslib Malburg (MALB)	EU Harmonisation project	vd Sloot (2002)
Riolslib (SEW)	EU Harmonisation project	vd Sloot (2002)
Compost (CW5)	Ispra; EU Harmon. project	vd Sloot (2002)
AVI bodemas	HVC Alkmaar	vd Sloot (2002)
Zeefzand	EU GRACOS project	GRACOS 2003
Teerhoudend asfaltgranulaat (TAG)	EU project org. leaching tests; EU GRACOS project	Comans (2001), GRACOS 2003
ONF (Org. natte fractie huisvuil, vers)	VAM; EU project org. leaching tests; EU GRACOS project	Comans (2001), GRACOS 2003
ONF Bioreactor (Biofs1)	VAM bioreactor	vd Sloot e.a. (2001)
ONF Bioreactor (Biofs2)	VAM bioreactor	vd Sloot e.a. (2001)
Equimix-2 afvalstof mengsel*	Projekt "Duurzaam Storten"	
Roet	Degussa, Furnace Black	

* Equimix afvalstofmengsel: 64% baggerspecie+grondreinigingsresidu, 10% bouw- en slooafval, 9% verontreinigde grond, 7% overig overwegend anorganisch afval; het hiergebruikte Equimix-2 bevat 5% toevoeging van autoshredder materiaal en 5% toevoeging van gedroogd zuiveringsslib.

Tabel 2.1 vermeldt ook de projecten/referenties in het kader waarvan de volgende informatie beschikbaar is: totaalsamenstelling, pH-stat en (veelal) kolomuitloging van hoofdelementen, DOC, anorganische verontreinigingen en in een aantal gevallen organische verontreinigingen (PAKs: ONF, TAG, zeefzand).

2.2 Beschrijving van de bepalingsmethoden

2.2.1 Samenhang tussen de te bepalen koolstoffracties

Het onderscheid tussen de verschillende te onderscheiden koolstoffracties (Figuur 1.1) wordt gemaakt door parallel verschillende bepalingen uit te voeren en de resulterende gehalten van elkaar af te trekken. De volgende fracties worden direct bepaald:

- a) Totaal (organisch + elementair) koolstof (TOC) omvat alle koolstofvormen (m.u.v. anorganisch koolstof) en wordt bepaald door gloeiverlies of door een koolstof-selektieve TOC bepaling
- b) Reactief (organisch) koolstof (ROC) omvat actueel-wateroplosbaar, potentieel-wateroplosbaar en niet-wateroplosbaar, potentieel afbreekbaar koolstof (zie ook Fig. 1.1) en wordt bepaald d.m.v. een zwavelzuur/peroxide extractie. Wanneer organische stof in de vaste matrix als gloeiverlies wordt bepaald in plaats van als TOC, wordt gesproken over reactieve organische stof. Hiervoor wordt de afkorting ROM (Reactive Organic Matter) gehanteerd. Globaal is ROM tweemaal zo groot als ROC (afhankelijk van het koolstofgehalte van de organische stof).
- c) Potentieel wateroplosbaar (organisch) koolstof (PWOC) wordt bepaald door een loog-extractie en omvat ook het actueel-wateroplosbare koolstof
- d) Actueel wateroplosbaar (organisch) koolstof (AWOC) wordt ook afzonderlijk bepaald door uitloging/extractie bij neutrale pH

Uit deze fracties worden vervolgens berekend:

- e) Niet reactief (inert) koolstof (NROC): $(e) = (a) - (b)$
- f) Niet-wateroplosbaar, potentieel afbreekbaar koolstof (ROC-PWOC): $(f) = (b) - (c)$

2.2.2 Bepalingsmethode totaal (organisch + elementair) koolstof en berekening inert koolstof

Het totaal (organisch + elementair) koolstof gehalte wordt bepaald door middel van gloeiverlies (NEN 5754) bij 550 °C. Echter, gezien de grote variabiliteit van de te onderzoeken materialen, zijn tevens TGA-MS (Thermogravimetrie gekoppeld met massaspectrometrie) analyses uitgevoerd. Enerzijds wordt hiermee zeker gesteld dat elementair koolstof (incl. Roet) wordt meebepaald en anderzijds carbonaat wordt uitgesloten bij de gebruikte temperatuur. Bij de TGA-MS analyse wordt 3-30 mg ingewogen in een aluminiumoxide cupje en in de TGA (Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e) geplaatst. Als eerste wordt een scan uitgevoerd om de temperaturen waarbij de verschillende koolstof fracties verbranden vast te stellen. Hierna wordt een aangepast temperatuurprogramma ingesteld waarbij elke fractie (organisch en elementair koolstof) 15 minuten op de verbrandingstemperatuur gehouden wordt. Hierdoor worden de organisch en elementair koolstof pieken beter gescheiden. Tijdens de eerste analyse ("scan") wordt het monster verhit met een opwarmingssnelheid van 40 °C/min tot 900 °C en de massa's 18 (H₂O) en 44 (CO₂) worden gevolgd met de massaspectrometer (Pfeiffer Vacuum, Thermostar, 1-200 AMU). Na aanpassing van het temperatuurprogramma volgt de uiteindelijke analyse, de gewichtsverliezen alsmede de piekoppervlakken van de CO₂ en H₂O pieken worden bepaald.

2.2.3 Bepaling reactief koolstof en berekening niet-wateroplosbaar, potentieel afbreekbaar koolstof

Zoals beschreven in § 2.2.1. is de fractie "reactief koolstof" zoals hier gedefinieerd opgebouwd uit actueel-wateroplosbaar, potentieel-wateroplosbaar en niet-wateroplosbaar, potentieel afbreekbaar koolstof die afzonderlijk worden onderscheiden. Voor de bepaling van reactief koolstof is uitgegaan van de methode zoals beschreven in NTA 8204 "Bepaling aandeel biomassa van secundaire brandstoffen" (4^e concept versie; Tauw 2002b). Voor achtergrondinformatie over (de ontwikkeling van) de methode wordt verwezen naar Bijlage 1. Bij deze methode worden twee deelmonsters van circa 5 gram ingezet die zonodig zijn verkleind tot <1 mm. Het ene deelmonster wordt gebruikt voor de bepaling van de droge stof en het gloeiverlies, het andere deelmonster wordt onderworpen aan de selectieve oxidatie. Hiertoe wordt het eerst gedroogd bij 105 °C, daarna gemengd met 150 ml 78% H₂SO₄ in een erlenmeyer. Deze erlenmeyer wordt 16 uur weggezet in de zuurkast. Na 16 uur wordt 30 ml

35% H₂O₂ toegevoegd en na roeren wordt het monster weer 4 uur weggezet in de zuurkast. Vervolgens wordt 300 ml demiwater toegevoegd, waarna het monster wordt gefiltreerd over een glasfiberfilter (GF50, doorsnede 90 mm, Schleicher & Schuell, of vergelijkbare kwaliteit). Het residu op het filter wordt gespoeld met 250-350 ml demiwater. Het residu plus het filter wordt gedroogd bij 150 °C tot constant gewicht (standaard 23 uur) en daarna gedurende 4 uur uitgegloeid bij 600 °C.

In de loop van het onderzoek is de dosering van waterstofperoxide verlaagd tot 20 ml en zijn de condities waaronder wordt uitgegloeid analoog aan de werkwijze van ECN veranderd in 16 uur uitgloeien bij 550 °C. Dit omdat bij de eerste serie proeven bleek dat de omzetting van roet en waarschijnlijk ook van de asfaltmatrices na 4 uur gloeien bij 600 °C nog onvolledig was. Een gloeitijd van 16 uur is waarschijnlijk voor veel matrices onnodig lang, maar dit aspect is niet onderzocht.

Uit het verschil in TOC (of gloeiverlies) voor en na de selectieve oxidatie wordt het gehalte aan reactief koolstof (of reactieve organische stof) berekend. De fractie die na de behandeling resteert, is de niet-reactieve koolstof.

2.2.4 Potentieel wateroplosbaar (organisch) koolstof

Om de potentieel wateroplosbare fractie (organisch) koolstof te bepalen (item C uit paragraaf 2.2.1), is gebruik gemaakt van loogextracties. Hierbij is aandacht besteed aan de volgende variabelen:

- loogsterkte (0.1- 1N)
- aantal noodzakelijke sequentiële stappen (in dit onderzoek zijn vier sequentiële stappen uitgevoerd)
- wenselijkheid voor de verschillende matrices om vooraf te extraheren met zuur conform de IHSS procedure voor bodem (zie ook discussie in Comans et al., 2000)

Sequentiële loogextracties

De loogextracties zijn uitgevoerd met 0.1N en 1N NaOH. 50 g monster wordt 24 uur geequibreerd met 500 mL loog (L/S=10). Vervolgens wordt de suspensie 30 minuten gecentrifugeerd (5000 rpm, 4612*g), waarna de bovenstaande vloeistof wordt afgeschonken. Het eluaat wordt gefiltreerd (0.45 µm, OE opzetfilter) en geanalyseerd op DOC conform ISO 8245. De monsters met een loogsterkte van 0.1 N worden direct geanalyseerd met de carbonanalyser, de monsters met een loogsterkte van 1 N worden eerst 10x verdund. Ervaring met DOC analyses in uiteenlopende typen percolaat monsters (en DOC niveaus) bij ECN heeft uitgewezen dat oplossingen van 1 N NaOH relatief snel kunnen leiden tot zoutafzetting op, en performance verlies van, de katalysator, terwijl 0.1 N oplossingen geen problemen opleveren. Naast de DOC analyse, wordt dit monster ook gebruikt voor een nadere karakterisering van DOC in termen van humus- fulvo- en hydrofiele zuren op basis van een verkorte IHSS procedure (paragraaf 2.2.6).

Na bovengenoemde extractiestap wordt weer loog toegevoegd tot L/S=10 bereikt is, er wordt gecorrigeerd voor het achtergebleven loog volume uit de eerste extractiestap. Deze procedure wordt nog tweemaal herhaald zodat uiteindelijk vier extractiestappen met een cumulatieve L/S van 40 uitgevoerd zijn. Op de monsters uit de eerste fase van het onderzoek is als alternatief ook een eenvoudiger twee-staps extractie bij L/S 10 en L/S 30 (cumulatief eveneens L/S 40, maar in twee i.p.v. vier stappen) getest.

Zuurextractie gevolgd door loogextractie

Omdat de oplosbaarheid van organische stof sterk afhankelijk is van de gehalten aan multivalente kationen en de aanwezigheid van reactieve (Fe- en Al-oxiden) oppervlakken

(Comans et al., 2000), wordt de bepaling van potentieel wateroplosbaar koolstof ook uitgevoerd met een zuurextractie voorafgaand aan de loogextractie, conform de procedure aanbevolen door de International Humic Substances Society (IHSS, Thurman & Malcolm, 1981). Door de zuurextractie worden meerwaardige kationen uit het monster uitgeloozd en door competitie van H^+ van de bindingsplaatsen op de organische stof verwijderd.

100 gram monster (drooggewicht) wordt op pH 1-2 gebracht door 1 N HCl toe te voegen en gelijktijdig de pH te meten. Het volume wordt aangevuld met een oplossing van 0.1 N HCl tot 1 liter (L/S=10). De suspensie wordt 1 uur geequibreerd op de rollerbank en het supernatant wordt na centrifuge (10 minuten bij 4000 rpm) gefiltreerd (0.45 μ m, OE opzetfilter). In het filtraat wordt DOC gemeten en nader gekarakteriseerd m.b.v. de verkorte IHSS procedure (zie §2.2.6). Vervolgens wordt de loogextractie met het residue uit de zuurextractie uitgevoerd. Het monster residue wordt met 1 N NaOH geneutraliseerd tot pH = 7.0, en de toegevoegde hoeveelheid wordt geregistreerd. Daarna wordt 0.1 N NaOH toegevoegd onder een N_2 atmosfeer (slangetje met N_2) tot een volume van 1 liter (L/S=10), hierbij dient de pH minimaal 12 te zijn. Hierna wordt nog even N_2 over de oplossing geblazen, waarna de fles een nacht op de rollerbank geequibreerd wordt. De suspensie wordt gecentrifugeerd (10 minuten bij 4000 rpm) en het supernatant wordt wederom gefiltreerd en geanalyseerd op DOC (conform ISO 8245) en humus- fulvo- en hydrofiele zuren conform de verkorte IHSS procedure.

2.2.5 Actueel wateroplosbaar (organisch) koolstof

Uitloging bij ongeveer neutrale pH (pH7-8)

Het uitgangspunt voor deze methode is uitloging/extractie van het materiaal bij ongeveer neutrale pH (7-8). Bij de verdere ontwikkeling van deze methode wordt met name aan de volgende factoren aandacht besteed:

- selectie van meest wenselijke pH-waarde (7 of 8) door evaluatie van beschikbare pH-stat uitlooggegevens van metalen/PAKs en DOC
- wijze van pH-sturing en mogelijkheid om deze fractie te bepalen door aanzuren van (een deel van) het loogextract in voorgaande stap tot pH 7-8, door vergelijking van de resulterende DOC concentratie met de concentratie verkregen na directe uitloging van het materiaal bij pH 7-8 (zie ook discussie in Comans et al., 2000)
- Tijdsafhankelijkheid van uitgeloozde DOC concentraties (na 24, 48 en 168 uur worden de suspensies bemonsterd en geanalyseerd)
- bij aanpassing van de procedure controleren van mogelijke veranderingen in de eigenschappen van DOC door analyse van DOC componenten (humus-, fulvo- en hydrofiele zuren) die van belang zijn in relatie tot de binding en verhoogde uitloging van metalen en PAKs

45g monster wordt met 450 ml water (= LS 10) in een pH-stat opstelling (fase 1) of d.m.v. de ANC-test, prEN14429 (2003) (fase 2) uitgeloozd bij pH7 en pH8 in afzonderlijke experimenten, gedurende totaal 1 week. Tussendoor is er na 24uur, 48uur en 1 week circa 20ml bemonsterd tijdens het roeren. De suspensies zijn gecentrifugeerd en gefiltreerd over 0.45 μ m OE opzetfilters. Het filtraat is geanalyseerd op DOC (conform ISO 8245) en humus-, fulvo- en hydrofiele zuren met de verkorte IHSS procedure (IHSS procedure alleen na 1 week equilibratie).

Sturing van loogextract naar pH7

Circa 150 ml van het eerste loogextract (1 N NaOH) is gefiltreerd over een 0.45 μ m OE filter. Deze oplossing is in de pH-stat opstelling gestuurd naar pH7 gedurende 24uur. Na 24 uur is de oplossing gecentrifugeerd bij 5000rpm (4612*g). Hierna wordt de oplossing afgeschonken en

gefiltreerd over 0.45 µm (OE opzetfilters) en geanalyseerd op DOC (conform ISO 8245) en humus-, fulvo- en hydrofiele zuren met de verkorte IHSS procedure (zie §2.2.7).

2.2.6 Bepalingsmethode opgelost humus- en fulvozuur en de fractie hydrofiel organisch koolstof (verkorte IHSS procedure)

De belangrijkste parameter bij de experimenten om de fractie potentieel- (paragraaf 2.2.4) en actueel wateroplosbaar koolstof (paragraaf 2.2.5) te bepalen is DOC. Bij ECN is recent een snelle batch procedure ontwikkeld (van Zomeren & Comans, in voorbereiding) om het gehalte humus- en fulvozuur alsmede de meer hydrofiele rest fractie van organisch koolstof te bepalen. Deze procedure is afgeleid van de procedure van de International Humic Substances Society (IHSS) om humus- en fulvozuur uit bodem en water te extraheren en te zuiveren (Thurman and Malcolm, 1981) en is gebaseerd op het oplosgedrag van humuszuur (vlokt uit bij pH<1) en de adsorptie van fulvozuren aan een polymere hars (DAX-8).

3. RESULTATEN EN DISCUS SIE

3.1 Totaal, organisch, elementair en anorganisch koolstof

Het totale koolstofgehalte van de monsters is op twee manieren bepaald; allereerst volgens de NEN 5754 methode door het gloeiverlies te meten na 16 uur bij 550°C en daarnaast m.b.v. thermogravimetrische analyse gekoppeld aan een massaspectrometer (TGA-MS). Met de laatstgenoemde methode kan onderscheid worden gemaakt tussen de organisch koolstof (OC), elementair koolstof (EC) en anorganisch koolstof (IC) op basis van het massaverlies in specifieke temperatuurtrajecten in combinatie met de massaspectrometrische detectie van de CO₂ en H₂O waarin de verschillende koolstofvormen tijdens de verhitting worden omgezet. Tevens zijn van alle monsters TOC (= OC + EC) en IC gehalten gemeten op basis van katalytische verbranding (bij 900 °C) en CO₂-detectie m.b.v. een Shimadzu carbon analyser met solid sample module. Tenslotte is ook TC (= OC+EC+IC) gemeten door katalytische verbranding (zgn. “flash combustion”) bij 1600-1800 °C (Carlo Erba C-analyser).

Tabel 3.1 toont de resultaten van bovengenoemde totaal, organisch, elementair en anorganisch koolstof analyses. Met uitzondering van de TC bepaling met Carlo Erba C-analyser zijn alle analyses ten minste in duplo uitgevoerd. De gemiddelde waarden zijn weergegeven in de tabel (zie Bijlage 1 voor gemiddelden en standaard afwijking van de verschillende bepalingen). De grijs gemarkeerde kolommen geven de koolstof-selectieve bepalingen weer. De overige bepalingen zijn op basis van gewichtsverlies na verhitting en zijn, m.u.v. %LOI en verhouding LOI/TOC, teruggerekend naar koolstof. Voor OC is ervan uitgegaan dat koolstof ca. 50% van de organische stof massa uitmaakt (zie Stevenson, 1994, voor natuurlijke organische stof), terwijl het uitgangspunt voor EC is dat het gewicht volledig uit koolstof bestaat. Voor IC is er tenslotte van uitgegaan dat dit uit carbonaat bestaat dat bij verhitting alleen in de vorm van CO₂ ontwijkt (b.v. CaCO₃ → CaO + CO₂), met als koolstof aandeel $12/44 = 0.27$.

3.1.1 Vergelijking tussen TOC en gloeiverlies

Tabel 3.1 laat zien dat er over het algemeen een goede overeenkomst is tussen de LOI (feitelijk LOI*0.5) en TOC. Dit is met name het geval bij monsters waarvan het aanwezige koolstof hoofdzakelijk aanwezig is in de vorm van relatief vers organisch materiaal. De dik gedrukte monsters, Havenslib Malburg, Zeefzand, TAG en Roet, vertonen een substantiële afwijking tussen LOI*0.5 en TOC, terwijl ook de verhouding LOI/TOC sterk afwijkt van 2. Voor het roetmonster is dat verklaarbaar omdat het vrijwel volledig uit elementair koolstof bestaat en TOC dus vrijwel gelijk is LOI i.p.v. LOI*0.5. In het Malburg Havenslib wordt door de LOI bepaling een andere component meebepaald dan organisch en elementair koolstof (TOC). Het is opvallend dat dit havenslib een relatief hoog gehalte aan IC bevat. Dit zou kunnen wijzen op een bijdrage aan de LOI van een carbonaatmineraal (anders dan CaCO₃) dat bij 550°C thermisch wordt ontleed, b.v. MgCO₃. Dit deel zou met een factor 0.27 i.p.v. 0.5 naar koolstof moeten worden omgerekend. Deze verklaring wordt ondersteund door het relatief hoge gewichtsverlies gemeten met TGA in het temperatuur traject van EC. Eerdere TGA experimenten bij ECN met carbonaatmineralen hebben uitgewezen dat MgCO₃ evenals elementair koolstof kan worden omgezet in dit temperatuur traject. Het zeefzand monster vertoont in dit opzicht vrijwel dezelfde karakteristieken als Malburg Havenslib. Wellicht dat ook dit monster een carbonaatmineraal bevat dat bij 550°C wordt omgezet. Anders dan bij laatstgenoemde twee monsters is in het teerhoudend asfaltgranulaat TOC aanzienlijk hoger dan LOI*0.5. De lage verhouding LOI/TOC van 1.3 wijst op een (organische) koolstofvorm met een hoog C-gehalte t.o.v. natuurlijke organische stof. Het hoge EC gehalte gemeten met de TGA is daarmee in overeenstemming. Uit de vergelijking tussen LOI en TOC kan worden geconcludeerd dat deze methoden voor de meeste monsters vergelijkbare (< 10%) resultaten opleveren, maar dat er enkele materialen zijn

waarvan de schatting van het organisch koolstofgehalte d.m.v. een LOI bepaling tot ca. een factor twee kan afwijken van een koolstof-selectieve TOC meting.

3.1.2 Vergelijking koolstoffracties tussen C-selectieve en thermogravimetrische methoden

De vergelijking tussen gloeiverlies en TOC (Shimadzu C-analyser) is reeds in § 3.1.1. beschreven. Bij de bepalingen met TGA-MS is het gewichtsverlies als functie van temperatuur gebruikt voor de kwantificering van koolstof en is de massaspectrometrische analyse van CO₂ en H₂O uitsluitend gebruikt voor de identificatie van de verschillende temperatuur trajecten waarbinnen OC, EC en IC worden omgezet. Wanneer de TOC bepaling met TGA-MS wordt vergeleken met de metingen met de Shimadzu C-analyser, dan komen deze voor de meeste monsters het best overeen wanneer het gewichtsverlies in het temperatuurtraject van EC met een factor 2 wordt teruggerekend naar koolstof (%TOC* (TGA) in Tabel 3.1). Dit impliceert dat het in die gevallen waarschijnlijk meer thermo-resistente organische verbindingen, i.p.v. elementair koolstof of roet betreft. Voor een aantal monsters wordt TOC met de TGA echter beter geschat wanneer het gewichtsverlies in het temperatuurtraject van EC volledig aan koolstof wordt toegerekend (%TOC (TGA) in Tabel 3.1). Dit laatste is uiteraard het geval bij roet, en verder bij de BG bodem en teerhoudend asfalt granulaat (TAG). Wanneer dit in het oog wordt gehouden, dan zijn de verschillen tussen de C-selectieve TOC bepaling en TGA < 15%. Alleen voor het Malburg Havenslib wordt TOC met de TGA met minstens een factor 1.6 overschat. Zoals in de vorige paragraaf besproken zou er bij dit monster sprake kunnen zijn van een bijdrage van MgCO₃ aan de thermogravimetrische TOC bepaling.

De TC bepaling met de C-selectieve Carlo Erba en Shimadzu C-analyser vertonen voor 10 van de 13 monsters een afwijking van maximaal ca. 10%. Voor de BG bodem, Malburg Havenslib en zeefzand wordt met de Carlo Erba bij 1600 °C tot ca. 40% hoger TC gemeten. Van de BG bodem is bekend dat deze cyanide bevat, dat mogelijk bijdraagt aan de hogere TC waarde bij 1600 °C¹. Het lijkt erop dat ook in Malburg Havenslib en zeefzand een meer thermoresistente koolstoffractie aanwezig is die pas bij hoge temperatuur wordt omgezet. Vergelijking tussen de TC bepalingen met de TGA-MS en de twee bovengenoemde C-selectieve TC bepalingen vertoont hetzelfde beeld als bij de TOC bepaling met deze technieken: voor de meest monsters komen de niveaus het best overeen wanneer het gewichtsverlies in het temperatuurtraject van EC met een factor 2 wordt teruggerekend naar koolstof (geen aparte kolom in Tabel 3.1, maar wordt berekend door 0.5*EC (TGA) van TC(TGA) af te trekken). Voor een aantal monsters wordt TC met de TGA beter geschat wanneer het gewichtsverlies in het temperatuurtraject van EC volledig aan koolstof wordt toegerekend (%TC (TGA) in Tabel 3.1). Dit laatste is opnieuw het geval bij roet, BG bodem en teerhoudend asfalt granulaat (TAG)². Bij Malburg Havenslib (en wellicht zeefzand) kan de relatief hoge TC waarde van de TGA opnieuw verklaard worden door een mogelijke bijdrage van een (magnesium)carbonaat. Als carbonaat bijdraagt aan het gewichtsverlies in het temperatuurtraject van EC, dan zou dat deel van de EC fractie met een factor 0.27 naar koolstof moeten worden omgerekend en afgetrokken van TC (TGA) in Tabel 3.1.

Vergelijking van de anorganisch koolstofbepaling (IC) tussen de TGA-MS en Shimadzu C-analyser levert een wisselend beeld op. Bij negen van de 13 monsters komen de twee bepalingen redelijk goed met elkaar overeen (binnen ca. 30%). Bij de overige 4 monsters lopen de verschillen op tot een factor 4, vooral bij de lagere niveaus. Er is geen trend waarneembaar dat de ene methode structureel hoger of lager uitkomt dan de andere. De Shimadzu C-analyser is

¹ TGA-MS experimenten bij ECN met Berlijns Blauw (Fe₄(Fe(CN)₆)₃) hebben aangetoond dat ca. de helft van de cyanide wordt omgezet bij ongeveer 300 °C, maar dat het overige deel tot 1100 °C niet wordt omgezet.

² Voor roet en TAG wordt dit verklaard door het hoge percentage C (zie kolom LOI/TOC in Tabel 2. Bij de BG bodem draagt wellicht het deel van de aanwezige cyanide dat bij ca. 300 °C wordt omgezet bij aan dit effect.

mogelijk met name bij lagere IC niveaus nauwkeuriger omdat er meer monster wordt ingewogen (ca. 50-100 mg t.o.v. 5-30 mg in de TGA-MS).

Tabel 3.1. Gloeiverlies (LOI; NEN 5754; 550°C), fracties organisch koolstof (OC), elementair koolstof (EC) en anorganisch koolstof (IC) zoals bepaald met TGA-MS (TCen selectieve koolstofbepaling (TC, TOC, TIC) van de onderzochte monsters m.b.v. Carlo Erba (1600 °C) en Shimadzu Carbon Analyser met Solid Sample Module. De grijs gemarkeerde kolommen zijn gebaseerd op koolstof-selectieve bepalingen. De overige bepalingen zijn op basis van gewichtsverlies na verhitting en zijn, m.u.v. %LOI en verhouding LOI/TOC, teruggerekend naar koolstof (zie toelichting onderaan tabel). tabel). De dik gedrukte monsters vertonen een substantiële afwijking tussen LOI*0.5 en TOC, terwijl ook de verhouding LOI/TOC sterk afwijkt van 2.

	%LOI	%LOI*0.5 [#]	%TOC (C-Anal)	%TOC (TGA) [#]	%TOC* (TGA) [#]	%TC Carlo Erba	%TC (TGA) [#]	%TC (C-Anal)	%OC*0.5 (TGA) [#]	%EC (TGA) [#]	%IC*0.27 (TGA) [#]	%IC (C-Anal)	LOI/TOC
Bodem (BG soil)	7.20	3.60	3.45	3.53	2.45	6.72	5.33	5.05	1.38	2.15	1.81	1.60	2.09
Bodem (SO24)	6.75	3.38	2.87	3.54	2.99	3.39	3.69	3.03	2.45	1.09	0.16	0.16	2.35
Havenslib Malburg (MALB)	9.95	4.98	2.55	5.33	3.98	5.52	6.77	3.88	2.63	2.70	1.44	1.33	3.90
Rioolslib (SEW)	64.25	32.13	33.73	42.07	30.11	33.85	42.70	33.89	18.15	23.92	0.64	0.16	1.90
Compost (CW5)	29.05	14.53	13.96	19.24	13.39	14.86	19.87	14.79	7.55	11.69	0.64	0.83	2.08
AVI bodemas	1.50	0.75	0.66	1.08	0.77	0.98	1.16	0.91	0.45	0.63	0.08	0.25	2.27
Zeefzand	9.15	4.58	2.06	3.61	2.36	4.47	4.65	3.30	1.11	2.50	1.04	1.24	4.44
Teerh. Asphaltgranulaat (TAG)	7.50	3.75	5.76	5.84	3.64	6.35	6.15	5.98	1.45	4.39	0.31	0.22	1.30
ONF vers	60.10	30.05	28.72	36.42	28.55	28.74	37.04	29.40	20.68	15.74	0.62	0.68	2.09
ONF Bioreactor (Biofs1)	30.10	15.05	16.16	17.75	13.33	18.61	18.71	16.74	8.92	8.83	0.97	0.58	1.86
ONF Bioreactor (Biofs2)	17.80	8.90	8.56	9.62	7.18	9.87	10.55	9.28	4.74	4.88	0.93	0.72	2.08
Equimix afvalstof mengsel	20.30	10.15	10.50	13.06	8.96	12.01	13.83	11.44	4.86	8.20	0.77	0.94	1.93
Roet	99.90	49.95	96.12	100.70	50.35	95.61	100.70	96.12	0.00	100.70	0.00	0.00	1.04

LOI = gloeiverlies (loss on ignition); OC = organisch koolstof; EC = elementair koolstof; TOC = totaal organisch koolstof = OC + EC; IC = anorganisch koolstof; TC = totaal koolstof = OC+EC+IC

[#]Omrekening van totaal gewichtsverlies naar koolstof: voor OC is ervan uitgegaan dat koolstof ca. 50% van de organische stof massa uitmaakt (zie Stevenson, 1994 voor natuurlijke organische stof); voor EC is uitgangspunt het gewicht volledig uit koolstof bestaat; voor IC is ervan uitgegaan dat dit uit carbonaat bestaat dat bij verhitting alleen in de vorm van CO₂ ontwijkt (b.v. CaCO₃ ® CaO + CO₂), met koolstof aandeel = 12/44 = 0.27.

*Schatting van TOC op basis van aanname TOC = (OC+EC)*0.5 i.p.v TOC = OC*0.5 + EC

3.2 Bepaling reactief koolstof en berekening niet-wateroplosbaar, potentieel afbreekbaar koolstof

Zoals beschreven in §2.2.1. is de fractie “Reactief koolstof” zoals bepaald met de hier onderzochte milde oxidatiemethode opgebouwd uit actueel-wateroplosbaar, potentieel-wateroplosbaar en niet-wateroplosbaar, potentieel afbreekbaar koolstof die afzonderlijk worden onderscheiden (zie §3.6).

3.2.1 Onderzoek selectiviteit

De selectiviteit van de milde oxidatie is onderzocht door een aantal sterk verschillende zuivere matrices te onderzoeken, te weten roet, teerhoudend asfalt, asfalt op basis van aardoliebitumen, grond, baggerspecie, AVI-bodemas en compost. De eerste drie matrices worden praktisch gezien als (vrijwel) niet-reactief beschouwd, dat wil zeggen dat niet meer dan globaal 10% van deze matrix op een termijn van orde-grootte 100 jaar³ wordt afgebroken of omgezet. Matrices als grond en baggerspecie bevatten voor een deel afbreekbare of oplosbare organische stof maar de fractie humine (niet oplosbare humusbestanddelen) is praktisch gezien als niet-reactief te beschouwen. Compost bestaat uit minder vergaand gestabiliseerde organische stof dan de humus in grond en wordt daarom voor grotendeels als reactief beschouwd. Van AVI-bodemas is bekend dat de organische stof voor een groot deel uit elementair koolstof bestaat en daarom niet-reactief is. Een deel van de organische stof is echter reactief en is van groot belang voor het uitlooggedrag en de veroudering van de bodemas.

Met de beschreven materialen zijn drie series proeven uitgevoerd, waarbij de condities enigszins zijn gewijzigd ten opzichte van het oorspronkelijke voorschrift. Bij de eerste proefserie bleek de verblijftijd bij het uitgloeien van de monsters te kort voor een volledige omzetting, deze resultaten worden niet vermeld omdat ze niet goed geïnterpreteerd kunnen worden. Bij de tweede en volgende series is langer gegloeid (16 uur bij 550 °C). De resultaten van de tweede serie zijn vermeld in Tabel 3.2. Uit deze tabel blijkt dat de resultaten zeker qua trend volgens verwachting zijn. De fractie reactieve organische stof is minimaal in het roetmonster en maximaal in het compostmonster. De waarden van grond en slib zitten hier tussenin en beide asfaltmatrices bevatten weinig reactief organisch materiaal, waarbij teerhoudend asfalt hoger scoort dan bitumenhoudend. Aangezien teer voor een groter deel uit laagmoleculaire verbindingen (lagere PAK e.d.) bestaat dan aardoliebitumen is het relatieve verschil tussen TAG en BAG volgens verwachting. In absolute zin worden de gehalten van reactieve organische stof in de materialen roet, TAG en BAG als te hoog beoordeeld. Uit een TGA-MS analyse die door ECN is uitgevoerd blijkt bijvoorbeeld dat het betreffende roetmonster vrijwel volledig uit elementair koolstof bestaat. In overleg met ECN is daarom besloten om de condities waaronder de oxidatie wordt uitgevoerd enigszins te wijzigen door verlaging van de dosering van waterstofperoxide. Onder deze condities wordt hout voor circa 95% omgezet (zie Bijlage 1).

De resultaten van de derde proefserie staan in Tabel 3.3. Bij deze serie is de waterstofperoxide-dosering verlaagd tot 20 ml 35% waterstofperoxide. Onder deze condities is de omzetting van roet minder dan 1%. De organische stof in TAG, BAG en grond wordt eveneens minder omgezet terwijl er voor slib en compost weinig verschil is. Geconcludeerd wordt dat de iets mildere condities meer recht doen aan de verwachte omzetting in de praktijk en deze condities zijn daarom ook bij de volgende series toegepast.

³ Met een termijn van 100 jaar wordt bedoeld dat de te bepalen fractie niet alleen betrekking heeft op gemakkelijk afbreekbare stoffen maar dat het anderzijds ook niet de opzet is om de reactiviteit op zeer lange termijn (1000 jaar) te bepalen. De termijn van 100 jaar is een orde van grootte, gebaseerd op informatie over de omzettingssnelheid van organische stof in stortplaatsen, bodems en waterbodems.

Tabel 3.2. Resultaten bepaling reactief koolstof door milde oxidatie, serie 2. Dosering van 30 ml 35% waterstofperoxide

Monster	Gloeiverlies (% van d.s.)			Relatief aandeel in gloeiverlies (%)	
	Totaal	Reactief	Niet-reactief	Reactief	Niet-reactief
Roet (DFB)	99,9	5,9	94,0	5,9	94,1
TAG (Gracos)	6,3	1,3	5,0	20,6	79,4
BAG (Tauw)	5,9	0,7	5,2	11,9	88,1
Malburg slib	9,3	4,2	5,1	45,2	54,8
Grond (BG)	6,8	2,9	3,9	42,7	57,3
Compost (CW5)	29,7	26,4	3,3	88,9	11,1

Tabel 3.3. Resultaten bepaling reactief koolstof door milde oxidatie, serie 3. Dosering van 20 ml 35% waterstofperoxide

Monster	Gloeiverlies (% m/m)			Relatief aandeel in gloeiverlies (%)	
	Totaal	Reactief	Niet-reactief	Reactief	Niet-reactief
Roet (DFB)	99,9	0,3	99,6	0,3	99,7
TAG (Gracos)	6,3	1,1	5,2	17,5	82,5
BAG (Tauw)	5,9	0,5	5,4	8,5	91,5
Malburg slib	9,3	4,1	5,2	44,0	56,0
Grond (BG)	6,8	2,2	4,6	32,4	67,6
Compost (CW5)	29,7	26,3	3,4	88,6	11,4

Bij de vierde serie zijn drie monsters geanalyseerd op identieke wijze als bij serie 3. Hiermee wordt een eerste indruk verkregen van de herhaalbaarheid van de methode. Verder is AVI-bodemas toegevoegd.

Tabel 3.4. Resultaten bepaling reactief koolstof door milde oxidatie, serie 4. Dosering van 20 ml 35% waterstofperoxide

Monster	Gloeiverlies (% m/m)			Relatief aandeel in gloeiverlies (%)	
	Totaal	Reactief	Niet-reactief	Reactief	Niet-reactief
AVI-bodemas	1,5	0,1	1,4	6,7	93,3
Malburg slib	9,3	2,3	7,0	24,7	75,3
Grond (BG)	6,8	1,3	5,5	19,1	80,9
Compost (CW5)	29,7	25,6	4,1	86,2	13,8

Uit vergelijking van Tabel 3.4 met Tabel 3.3 blijkt dat het gehalte reactieve organische stof bij serie 4 steeds lager is dan bij serie 3. Met uitzondering van Malburg slib, voldoen de waarden wel aan de herhaalbaarheidscriteria die worden afgeleid uit de bepaling van het gloeiverlies (zie §3.2.2.2). Aangezien de twee series op verschillende tijdstippen zijn ingezet en er meer gebeurt dan een bepaling van het gloeiverlies, zal de herhaalbaarheid groter zijn dan de waarde die op basis van het gloeiverlies wordt afgeleid. Desondanks blijft het verschil voor Malburg slib relatief groot. Mogelijk is het natte slib inhomogeen. Deze bepaling is daarom nogmaals uitgevoerd. Uit de Tabellen 3.5 en 3.3 blijkt dat de derde bepaling met 3,4% reactieve organische stof dichterbij de eerste bepaling ligt (4,1%) en voldoet aan het herhaalbaarheidscriterium voor het gloeiverlies. In deze serie zijn een drietal materialen in duplo ingezet. De resultaten van rioolslib en zeefzand komen heel goed overeen, die van equimix wat minder goed. Omdat bij deze monsters ook de totaalgehalten aan organische stof verschillend zijn, is het verschil primair een gevolg van monsterinhomogeniteit en niet van de bepalingsmethode zelf. De herhaalbaarheid van de methode wordt verder besproken in §3.2.2.4.

Tabel 3.5. Resultaten bepaling reactief koolstof door milde oxidatie, serie 5 en 6. Dosering van 20 ml 35% waterstofperoxide.

Monster	Gloeiverlies (% m/m)			Relatief aandeel in gloeiverlies (%)	
	Totaal	Reactief	Niet-reactief	Reactief	Niet-reactief
<i>Serie 5</i>					
Bodem SO24	7,7	4,7	3,0	61,1	38,9
ONF Bioreactor (Biofs2)	22,3	18,3	4,0	82,0	18,0
Malburg slib	11,1	3,4	7,7	30,3	69,7
Rioolslib (SEW)	65,3	56,6	8,7	86,6	13,4
Rioolslib (SEW) duplo	65,4	56,2	9,2	85,9	14,1
Equimix	21,7	15,5	6,2	71,5	28,5
Equimix duplo	20,0	13,5	6,5	67,7	32,3
Zeefzand Gracos	5,2	3,4	1,8	65,1	34,9
Zeefzand Gracos duplo	5,0	3,1	1,9	62,1	37,9
<i>Serie 6</i>					
ONF vers	45,3	38,3	7,0	84,5	15,5
Aldrich humuszuur	35,1	25,1	10,1	71,4	28,6

Voor veel materialen is een extra duplo-monster ingezet, waarbij het ene monster op de gebruikelijke wijze door uitgloeien is geanalyseerd, het andere monster is bij ECN geanalyseerd op TOC en TGA-MS. Met deze laatste techniek kan de (mate van) omzetting van organische stoffracties gecontroleerd worden. Voor de resultaten van de TGA-MS analyses wordt verwezen naar Tabel 3.1. De resultaten van de TOC-bepalingen zijn samengevat in Tabel 3.6. De TOC-bepalingen op de behandelde monsters zijn uitgevoerd op materiaal dat van de gedroogde filters is geschraapt.

Tabel 3.6. Resultaten bepaling reactief koolstof door milde oxidatie, op basis van TOC.

Monster	TOC (% m/m)			Relatief aandeel in TOC (%)	
	Totaal (1)	Reactief	Niet-reactief (1)	Reactief	Niet-reactief
bodem SO24	2,88	1,32	1,56	45,8	54,2
Bodem BG	3,45	2,20	1,35	63,8	36,2
Compost CW5	13,97	12,58	1,39	90,1	9,9
Rioolslib	33,73	26,86	6,87	79,6	20,4
ONF	28,73	27,03	1,7	94,1	5,9
BIOFS2	8,56	7,10	1,46	82,9	17,1
TAG Gracos	5,76	2,36	3,4	41,0	59,0
Malburg havenslib	2,55	0,14	2,41	5,5	94,5
Equimix 2	10,50	6,55	3,95	62,4	37,6
HVC	0,66	0,18	0,48	27,3	72,7
Zeefzand Gracos	2,06	1,41	0,65	68,4	31,6

(1) gemiddelde duplo-bepalingen, behalve AVI-bodemas totaal (enkelvoud)

In Tabel 3.7 wordt het aandeel reactieve organische stof op basis van gloeiverlies en TOC met elkaar vergeleken. Voor de meeste monsters komt het aandeel redelijk tot goed met elkaar overeen. Afwijkingen zijn denkbaar omdat het percentage koolstof in reactieve organische stof kan afwijken van het aandeel koolstof in niet-reactieve organische stof. Slecht afbreekbare stoffen (bitumen, roet, diverse kunststoffen) bevatten meestal relatief meer koolstof dan goed afbreekbare stoffen (cellulose, eiwit). Het aandeel reactieve organische stof op basis van gloeiverlies kan daarom hoger zijn dan het aandeel op basis van TOC. Uit Tabel 3.7 blijkt echter dat het omgekeerde iets vaker voorkomt.

De waarde voor reactief koolstof van TAG (41%) is dermate hoog dat deze waarschijnlijk onjuist is. Verder zijn er grote verschillen voor de bodemmonsters SO24 (TOC aanzienlijk lager), BG (TOC veel hoger) en Malburg slib (TOC veel lager) en voor AVI-bodemas HVC (TOC veel hoger). De oorzaak van deze verschillen is niet duidelijk. Bij AVI-bodemas zou de spreiding in het gloeiverlies van het behandelde materiaal de oorzaak kunnen zijn omdat het

gehalte rond de 1% ligt en de verschilbepaling op 0,1% uitkomt. Een dergelijke laag gehalte is met gloeiverlies niet nauwkeurig te bepalen. De spreiding van de TOC bepalingen in het behandelde materiaal wijst niet op sterke inhomogeniteit van de monsters.

Uit dit onderzoek blijkt dat bepaling van de fractie reactieve organische stof op basis van zowel gloeiverlies als TOC technisch uitvoerbaar is. Wel blijken er voor enkele monsters (met name grond en waterbodem) zodanig grote verschillen dat nader onderzoek naar de oorzaak hiervan noodzakelijk is. Een mogelijke oorzaak is dat het lastig is om bij de TOC-bepaling representatieve monsters van de filters te schrapen. Bij de bepaling van het gloeiverlies speelt dit niet aangezien het volledige filter wordt ingezet. Andere oorzaken, zoals de grotere spreiding in het gloeiverlies bij lage gehalten, kunnen echter ook een rol spelen.

Tabel 3.7. Aandeel reactieve organische stof op basis van TOC en gloeiverlies.

Monster	Aandeel reactieve organische stof (%)	
	TOC	gloeiverlies
bodem SO24	45,8	61,1
Bodem BG	63,8	25,8
Compost CW5	90,1	87,4
Rioolslib	79,6	86,3
ONF	94,1	84,5
BIOFS2	82,9	82,0
TAG Gracos	41,0	17,5
Malburg havenslib	5,5	33,0
Equimix 2	62,4	69,6
HVC	27,3	6,7
Zeefzand Gracos	68,4	63,6

In Tabel 3.8 worden de resultaten geresumeerd door de materialen in te delen in een aantal klassen qua relatief aandeel van de reactieve organische stof in het totaal. Uit dit overzicht blijkt dat de uitgeteste methode, in tegenstelling tot bijvoorbeeld de bepaling van het gloeiverlies of TOC, in een zeer duidelijk onderscheid tussen materialen resulteert. De organische stof in materialen uit verbrandings- of pyrolyseprocessen is evenals bitumen of teer nauwelijks of zwak reactief. Voor grond en slib worden variabele resultaten gevonden, hetgeen verklaard kan worden uit de ouderdom van de organische stof in deze matrices en de vraag of de organische stof in een aëroob of anaëroob milieu is gestabiliseerd. In de meeste gevallen is echter slechts een beperkt deel van de organische stof reactief. Dan zijn er materialen zoals zeefzand en equimix (mengsel te storten afvalstoffen) die waarschijnlijk een grote variëteit aan organische stof bevatten. De organische stof in deze materialen wordt, evenals humuszuur, als tamelijk reactief beoordeelt. Ten slotte is er een groep van materialen die in hoofdzaak bestaat uit materiaal van recente, biogene oorsprong: compost, ONF en rioolslib. De organische stof in al deze materialen is sterk reactief, meer dan 80% van de organische stof is potentieel afbreekbaar. De indeling is gemaakt op basis van de bepalingen door uitgloeien. Als wordt uitgegaan van de TOC-bepaling wordt de indeling van enkele materialen anders. Vergelijking van de resultaten is zinvol als er meer inzicht is in de juistheid van de resultaten. Wel is duidelijk dat er ook op basis van TOC grote verschillen zijn in reactiviteit van de organische stof.

Geconcludeerd wordt dat de toegepaste methode voldoende selectief is en een duidelijk onderscheid aanbrengt in de reactiviteit van organische stof van zeer diverse materialen.

Tabel 3.8. Indeling van materialen naar aandeel reactieve organische stof (ROM) op basis van gloeiverlies

Kwalitatieve indeling	Criterium (% ROM van OS)	Aandeel reactieve organische stof (1)
Niet of zwak reactief	<25%	Roet 0,3% AVI-bodemas 7% Bitumenasfalt 9% TAG 18%
Beperkt reactief	25-50%	Grond BG 26% Malburgslib 33%
Tamelijk reactief	50-75%	Grond SO24 61% Aldrich humuszuur 71% Zeezand 64% Equimix 70%
Sterk reactief	>75%	Compost 87% ONF vers 85% ONF bioreactor 82% Rioolslib 86%

(1) reactieve deel als percentage van totaal, afgerond op hele procenten. Als meerdere bepalingen zijn uitgevoerd zijn die gemiddeld

3.2.2 Nauwkeurigheid

3.2.2.1 Invloed filter

Na de oxidatie wordt het monster gefiltreerd over een glasfiberfilter. Onderzocht is in hoeverre dit filter bij kan dragen aan de fracties reactief of niet reactief organisch materiaal. Hierbij is het filter vooraf gedroogd, waarbij het van belang is om te drogen bij 150 °C (= de temperatuur waarbij de droge stof van het residu wordt bepaald). Van de filters is het gloeiverlies bepaald, waarbij het filter als zodanig en na spoelen met de gebruikelijke chemicaliën is uitgegloeid. De resultaten van dit onderzoek zijn samengevat in Tabel 3.9. Hieruit blijkt dat het gloeiverlies van het filter een systematische fout introduceert van 0,2 tot 0,3%. Aangezien tijdens het spoelen met chemicaliën een deel van het gloeiverlies verdwijnt, zal de waarde dichterbij 0,2 dan bij 0,3% liggen. Hiermee wordt de niet-reactieve fractie overschat en de reactieve fractie onderschat. Met deze fout is verder geen rekening gehouden.

Tabel 3.9. Gloeiverlies van glasfiberfilters, berekend als massaverlies bij inzet van 5,0 gram droog monster, als % van ds.

Monster	Zonder chemicaliën	Met chemicaliën
Filter 1	0,30	0,28
Filter 2	0,33	0,17
Gemiddeld	0,31	0,23

3.2.2.2 Herhaalbaarheid bepaling gloeiverlies

De fractie reactief koolstof kan worden berekend uit twee bepalingen van het gloeiverlies, voor en na oxidatie. De nauwkeurigheid van de bepaling is daarom niet beter dan de nauwkeurigheid van twee gloeiverliesbepalingen. Volgens NEN 5754 is de herhaalbaarheid van de bepaling van het gloeiverlies in de range van 0,0 tot 15,0% (m/m) in absolute zin 0,75% (m/m). Als de herhaalbaarheid bij een verschilbepaling wordt berekend als de wortel uit de som van de kwadraten, is deze bij een verschilbepaling 1,06% (m/m). Hieruit volgt dat het resultaat niet erg nauwkeurig zal zijn indien de bepaling een gehalte aan reactieve of niet-reactieve organische stof van één tot enkele procenten oplevert. Bij hogere gehalten van het gloeiverlies zal het resultaat relatief nauwkeuriger worden. In NEN 5754 wordt gesteld dat bij gehalten groter dan 15% (m/m) het toelaatbaar verschil 5% van de gemiddelde waarde is.

3.2.2.3 Herhaalbaarheid TOC bepaling

Reactief koolstof kan ook worden berekend uit het verschil van twee TOC-bepalingen. Volgens NEN-EN 13137 mag het verschil bij een duplo-bepaling van TOC niet meer dan 10% bedragen. Uit een aantal resultaten blijkt dat de variatiecoëfficiënt bij TOC-gehalten van • 5% (m/m) veelal minder is dan 5%. Enkele resultaten met synthetische mengsels zijn vermeld in Tabel 3.10. Deze tabel illustreert dat bij TOC-gehalten van 1% de bepaling nog redelijk nauwkeurig is maar dat bij lagere gehalten (vooral bij 0,1%) de nauwkeurigheid sterk afneemt. Duidelijk is echter wel dat de nauwkeurigheid van de TOC-bepaling bij gehalten aan organische stof van globaal 1% aanzienlijk beter is dan de nauwkeurigheid van de bepaling van het gloeiverlies. Op basis van de nauwkeurigheid verdient de TOC-bepaling bij lage organische stofgehalten de voorkeur boven de bepaling van het gloeiverlies.

Tabel 3.10. Recovery en variatiecoëfficiënt bij twee verschillende TOC-bepalingen aan een synthetisch mengsel (NEN-EN 13137)

TOC toegevoegd (% m/m)	Recovery (%)	Variatiecoëfficiënt (%)
1	105	9-20
0,5	104-114	20-32
0,1	112-137	51-65

3.2.2.4 Herhaalbaarheid bepaling reactieve organische stof

De resultaten van de duplo-bepalingen van reactieve organische stof zijn samengevat in Tabel 3.11. Meestal is de variatie-coëfficiënt kleiner dan 10%, bij lage gehalten aan organische stof neemt de waarde toe tot maximaal 36%. Aangezien de helft van de waarnemingen uit verschillende proefseries stamt, zou de herhaalbaarheid onder standaardcondities (uitvoering door 1 persoon in 1 serie) nog wat beter kunnen zijn. De waarnemingen voldoen meestal aan de in §3.2.2.2 genoemde herhaalbaarheidscriteria. Enkele monsters (Malburg slib, Equimix) voldoen niet volledig aan de criteria. De oorzaak hiervan is waarschijnlijk de aan afvalstoffen inherente inhomogeniteit, aangezien in de bepaling van het gloeiverlies van de uitgangsmaterialen een vergelijkbare spreiding wordt gevonden. Het is aan te bevelen om bij relatief lage gehalten aan organische stof (gloeiverlies <10%) de bepaling in duplo uit te voeren.

Tabel 3.11. Herhaalbaarheid bepaling reactieve organische stof op basis van verschilbepaling gloeiverlies, duplo-bepalingen

Materiaal	Analyses (% van ds)	Gemiddelde (% van ds)	Standaardafw. (1)	Variatie- coëfficiënt (%) (2)
Malburg slib	4,1/3,4/2,3 (3)	3,8/3,3 (5)	0,50/0,91 (5)	13,2/27,8 (5)
Grond BG	2,2/1,3 (3)	1,8	0,64	36,4
Compost CW5	26,3/25,6 (3)	26,0	0,50	1,9
Rioolslib	56,6/56,2 (4)	56,4	0,28	0,5
Equimix	15,5/13,5 (4)	14,5	1,41	9,8
Zeefzand Gracos	3,4/3,1 (4)	3,3	0,21	6,5

(1) Steekproefstandaardafwijking (s); (2) Variatie-coëfficiënt = $s/\text{gemiddelde} \cdot 100\%$; (3) Waarnemingen uit verschillende proefseries; (4) Waarnemingen uit dezelfde proefserie; (5) Zonder/met de laagste waarde, is mogelijk een uitbijter (n=3)

In Tabel 3.12 zijn dezelfde parameters als in Tabel 3.11 weergegeven voor de fractie niet-reactieve organische stof. Voor de beoordeling van de herhaalbaarheid is dit meer correct aangezien niet-reactief wordt gemeten en reactief wordt berekend uit het verschil tussen het totaalgehalte en het gehalte aan niet-reactief. Hoewel de absolute waarden uiteraard verschillend zijn, zijn de trends hetzelfde als bij de bepaling van reactieve organische stof. De variatie-coëfficiënt is maximaal 24%.

Tabel 3.12. Herhaalbaarheid bepaling niet-reactieve organische stof op basis van verschilbepaling gloeiverlies, duplo-bepalingen

Materiaal	Analyses (% van ds)	Gemiddelde (% van ds)	Standaardafw. (1)	Variatie- coëfficiënt (%) (2)
Malburg slib	5,1/7,0/7,7 (3)	7,4/6,6 (5)	0,50/1,35 (5)	6,7/20,4 (5)
Grond BG	3,9/5,5 (3)	4,7	1,13	24,1
Compost CW5	3,3/4,1 (3)	3,7	0,57	15,3
Rioolslib	8,7/9,2 (4)	9,0	0,35	4,0
Equimix	6,2/6,5 (4)	6,4	0,21	3,3
Zeefzand Gracos	1,8/1,9 (4)	1,9	0,07	3,8

(1) Steekproefstandaardafwijking (s); (2) Variatie-coëfficiënt = s/gemiddelde*100%; (3) Waarnemingen uit verschillende proefseries; (4) Waarnemingen uit dezelfde proefserie; (5) Zonder/met de laagste waarde, is mogelijk een uitbijter

3.2.2.5 Herhaalbaarheid bepaling reactief koolstof

De bepalingen van reactief koolstof zijn alleen qua analyse in duplo uitgevoerd. In tegenstelling tot de bepalingen van reactieve organische stof is dus niet de oplosproef zelf in duplo uitgevoerd. Gezien dit verschil zal de herhaalbaarheid van de bepaling van reactief koolstof wellicht beter zijn dan de bepaling van reactieve organische stof op basis van gloeiverlies. Uit Tabel 3.13 blijkt dit echter maar voor twee van de vijf monsters het geval te zijn.

Tabel 3.13. Herhaalbaarheid bepaling niet-reactief koolstof op basis van verschilbepaling gloeiverlies en op basis van TOC, duplo-bepalingen (TOC alleen analyse)

Materiaal	Variatie-coëfficiënt (%)	
	Obv TOC	Obv. gloeiverlies
Grond BG	11,2	24,1
Compost CW5	1,5	15,3
Rioolslib	4,1	4,0
Equimix	4,7	3,3
Zeefzand Gracos	4,5	3,8

Als de analyses in de uitgangsmonsters met elkaar worden vergeleken, wordt het verschil tussen gloeiverlies en TOC verwaarloosbaar, zie Tabel 3.14.

Tabel 3.14. Herhaalbaarheid bepaling gloeiverlies en TOC in de uitgangsmaterialen. Gemiddelde variatie-coëfficiënt van duplo-bepalingen.

Bepaling	Variatie-coëfficiënt (%)	
	Gloeiverlies <10%	Gloeiverlies >10%
Gloeiverlies	3,2	0,5
TOC	3,1	1,1

Voor de meeste van de onderzochte materialen is er uit oogpunt van herhaalbaarheid dus geen verschil tussen de bepaling op basis van gloeiverlies of TOC. Alleen bij lage gehalten aan organische stof in het uitgangsmateriaal (gloeiverlies 1 tot enkele procenten) is er een voorkeur voor de bepaling van TOC. Dergelijke lage gehalten komen echter relatief weinig voor.

3.2.2.6 Samenvatting

Voor materialen met hoge gehalten aan organische stof is bepaling van de reactieve fractie door middel van het gloeiverlies een geschikte methode. Bij lage gehalten van één tot enkele procenten, is de spreiding in de bepaling groot en wordt de systematische fout die door het

gebruik van een filter wordt geïntroduceerd ook belangrijk. Gezien de spreiding in het gloeiverlies, lijkt een rapportage-grens van minimaal 1% (m/m) voor de bepaling van de fractie reactieve organische stof met behulp van het gloeiverlies realistisch. Op basis van de spreiding in de analyses is voor TOC een rapportage-grens van 0,1% haalbaar.

3.2.3 Gewenste bepalingsgrenzen

De bepaling van reactief koolstof is van belang bij het beoordelen van het storten van afvalstoffen en het toepassen van reststoffen in constructies. Bij het storten van afvalstoffen wordt een grenswaarde voor organische stof gehanteerd als men de generatie van stortgas en/of een DOC-rijk percolaat wil voorkomen. Deze aspecten zijn ook van belang bij nuttige toepassingen maar in de civiele techniek worden grenswaarden voor organische stof met name gehanteerd omdat men inklinking van de constructie wil voorkomen. Anderzijds kan reactieve organische stof een nuttige functie vervullen indien reducerende condities zijn gewenst of carbonatatie van een materiaal als AVI-bodemas wordt nagestreefd.

In alle gevallen is het gewenst om een onderscheid te kunnen maken tussen reactieve en niet reactieve organische stof. Wanneer organische stof niet afbreekbaar is, kunnen er ook geen ongewenste reactie-producten ontstaan en kan het materiaal vanuit dit oogpunt zonder bezwaar worden gestort. Voor de inklinking geldt eveneens dat de risico's hiervan met name in het afbreekbare deel van de organische stof zijn gelegen.

In Nederland is ervaring opgedaan met de Grenswaardennotitie voor het storten van gevaarlijke afvalstoffen. Op basis hiervan is het storten van C3-afvalstoffen met een gloeiverlies van meer dan 10% verboden. In de praktijk blijkt dat er onder deze condities inderdaad geen gasvorming of een DOC-rijk percolaat ontstaat [Tauw, 1999]. Hoewel de samenstelling van de organische stof in de gestorte C3-afvalstoffen niet precies bekend is, wordt ingeschat dat niet meer dan 5% (m/m) bestaat uit afbreekbaar materiaal. In de beschikking van 19.12.2002 stelt de EG eisen aan organische stofgehalten in te storten afvalstoffen, deze variëren afhankelijk van het type afvalstof tussen een TOC van 3 en 6%. Het TOC-gehalte van 6% wordt gelijk gesteld aan een gloeiverlies van 10% (m/m). Aangezien niet-reactief koolstof geen risico's met zich meebrengt voor de stortplaats, is het verdedigbaar om de genoemde grenswaarden te vervangen door een waarde voor reactief koolstof (ROC) of reactieve organische stof (ROM). Deze zou dan globaal tussen de 5 en 10% moeten liggen, gemeten als gloeiverlies. Gezien de in voorgaande paragrafen besproken resultaten, is een dergelijke grenswaarde zowel op basis van gloeiverlies als op basis van TOC te bepalen.

Voor toepassingen van bouwstoffen als ophoogmateriaal in constructies geldt in het algemeen een eis aan het organische stofgehalte, gemeten als gloeiverlies, van 5% (m/m). Voor sommige toepassingen worden hogere gehalten geaccepteerd.

Bij het beoordelen van mogelijke effecten van organische stof op omzettingen in materialen zijn lagere gehalten van belang. Zo kan berekend worden dat afbraak van circa 1% organische stof voldoende is om AVI-bodemas te carbonateren, dat voor reductie van 10 gram sulfaat/kg circa 0,5% (m/m) organische stof nodig en als het gaat om toename van de uitloging door complexatie kan 0,1% oplosbare organische stof al een grote invloed hebben. Deze laatste fractie kan echter beter in de vorm van actueel of potentieel mobiel koolstof worden bepaald.

Samenvattend wordt geconcludeerd dat voor materialen die gestort of nuttig toegepast worden, een grenswaarde voor reactieve organische stof geldt van circa 5%, uitgedrukt als gloeiverlies. Gezien de ervaringen die tot nu toe zijn opgedaan moet een dergelijke grenswaarde op een redelijk nauwkeurig niveau te bepalen zijn door middel van een verschilbepaling van het gloeiverlies. Als het gaat om geochemische omzettingen in materialen zijn lagere gehalten aan

reactief organisch materiaal van belang, te weten circa 1%. Dergelijke gehalten zijn alleen met de TOC-bepaling redelijk nauwkeurig te bepalen.

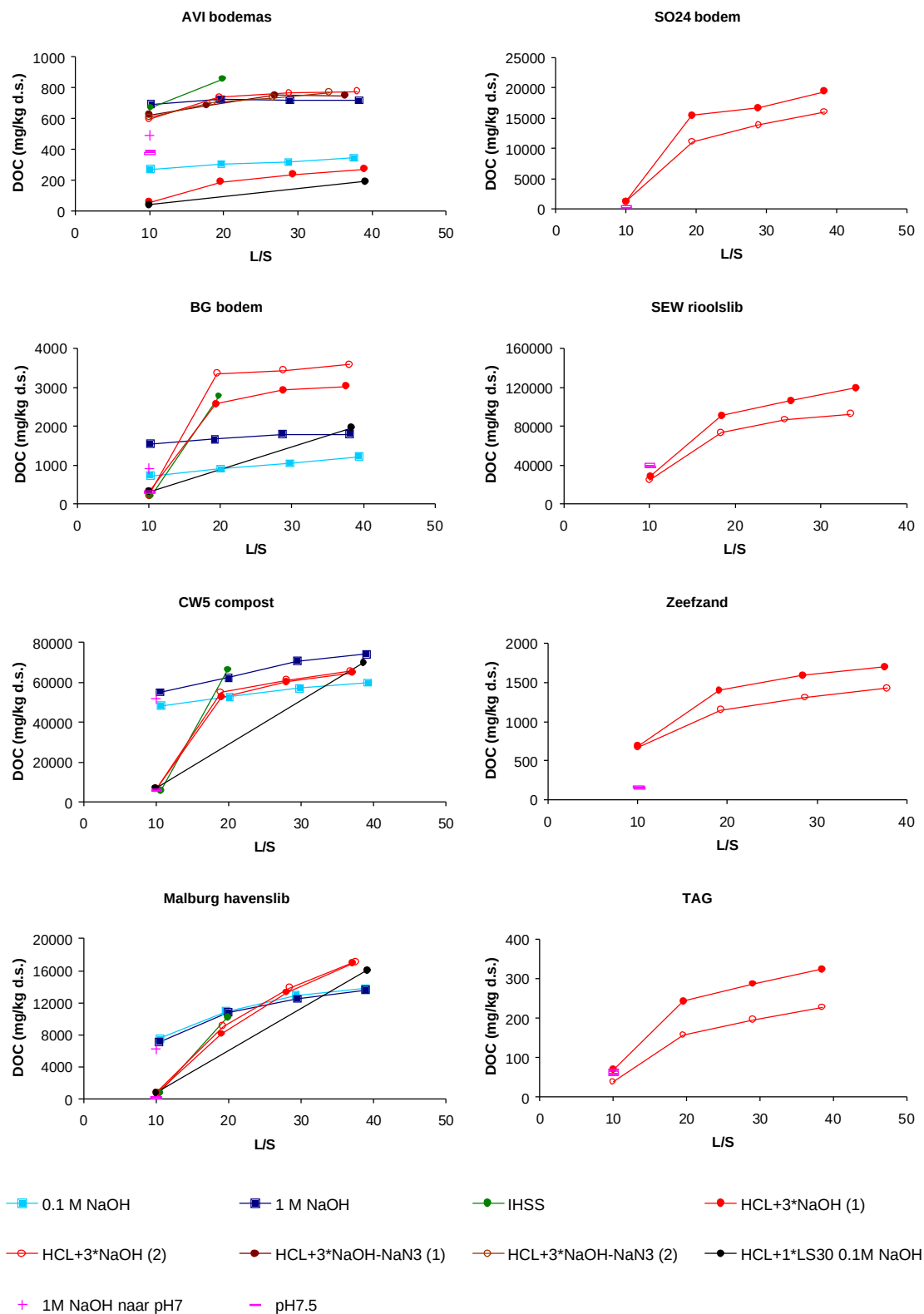
3.3 Potentieel wateroplosbaar (organisch) koolstof

Het potentieel wateroplosbaar koolstof is bepaald met een loogextractie, waarbij de volgende varianten zijn onderzocht:

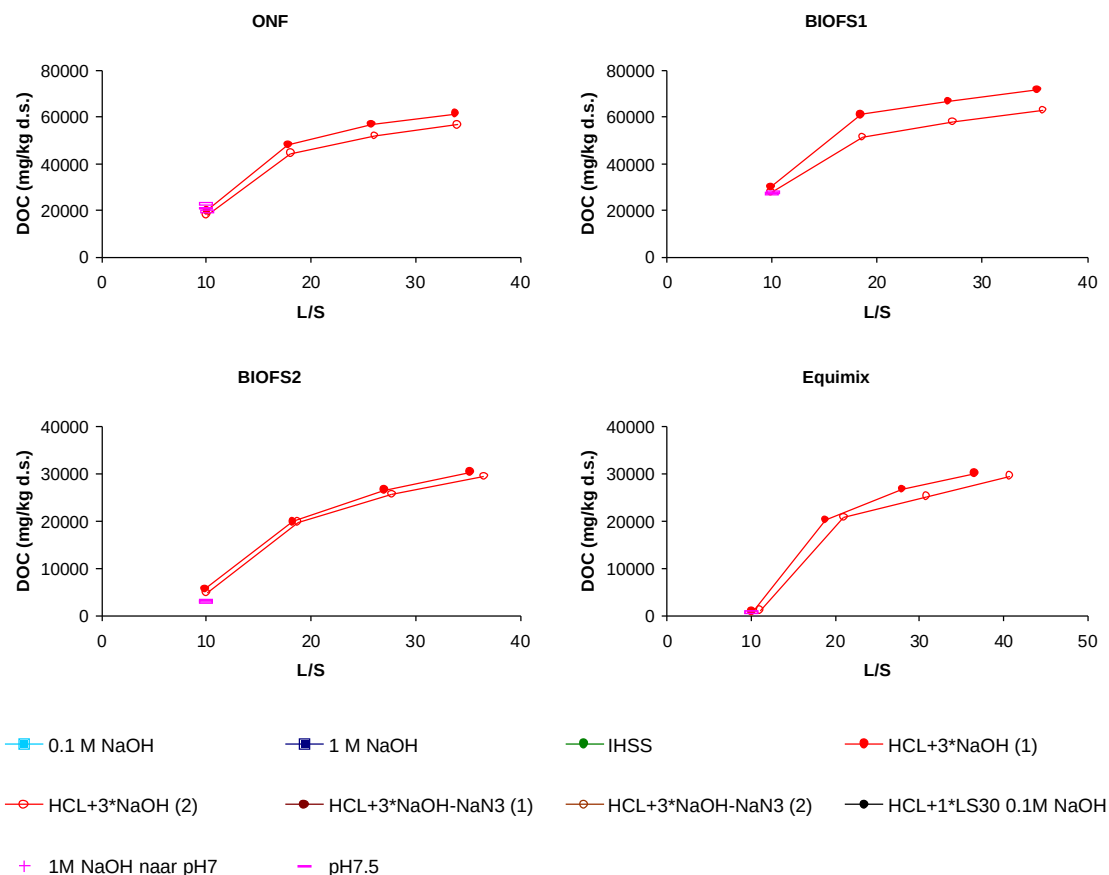
- invloed van de loogsterkte (0.1 M of 1 M)
- het aantal (1-4) extractiestappen bij L/S = 10
- voorbehandeling met zuur, in een procedure van 2 stappen: 1 stap 0.1 M HCl bij L/S = 10 + 1 stap 0.1 M NaOH, conform de standaard procedure van de International Humic Substances Society (IHSS), Thurman & Malcolm (1981).
- voorbehandeling met zuur, in een procedure van 4 stappen: 1 stap 0.1 M HCl bij L/S = 10 + 3 stappen 0.1 M NaOH
- toevoeging van natriumazide (NaN_3): bij één monster (AVI-bodemas) werd een slechte herhaalbaarheid geconstateerd en is de laatstgenoemde procedure nogmaals uitgevoerd met toevoeging van NaN_3 om biologische activiteit te remmen.

In de eerste fase van het onderzoek is het effect van loogsterkte en het aantal extractiestappen onderzocht op de BG bodem, Malburg Havenslib, AVI-bodemas en CW5 Compost. De resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in Figuur 3.1. De verschillen tussen de twee loogsterktes zijn aanzienlijk. De verhouding tussen geëxtraheerd koolstof bij 1 M en 0.1 M, cumulatief na vier extractiestappen, is bij Malburg havenslib vrijwel 1 (0.99), maar voor BG bodem, compost en AVI-bodemas respectievelijk 1.5, 1.2 en 2.1. Hoewel voor de BG bodem en AVI-bodemas reeds na 2-3 extractiestappen een plateau bereikt is, blijken zeker vier stappen nodig voordat een plateau in zicht komt voor Malburg havenslib en compost.

De 2-staps procedure met zuurvoorbehandeling (1 stap 0.1 M HCl bij L/S = 10; 1 stap 0.1 M NaOH), conform de standaard extractieprocedure van de International Humic Substances Society (IHSS; Thurman & Malcolm, 1981) levert voor de BG bodem en AVI-bodemas een duidelijk hoger extractierendement op in slechts twee stappen, en is voor Malburg havenslib en compost vergelijkbaar met twee extractiestappen bij 1 M NaOH. Mede gezien het regelmatig optreden van problemen bij de TOC analyse in oplossingen met hoge (1 M) loogsterkte (waarvoor verdunning noodzakelijk is) en de resultaten van het nader onderzoek naar de eigenschappen van de geëxtraheerde organische stof (paragraaf 3.5), is de procedure met zuur voorbehandeling in de tweede fase van het onderzoek verder onderzocht. Daarbij is mate name gekeken naar de toegevoegde waarde van twee aanvullende extractiestappen met 0.1 M NaOH (dus in totaal 3 extractiestappen met loog), gezien het feit dat in de derde en vierde stap met 1 M NaOH bij Malburg havenslib en compost nog een substantiële hoeveelheid organische stof wordt geëxtraheerd (Figuur 3.1). Daarnaast is onderzocht of de drie 0.1 M NaOH stappen bij L/S 10 kunnen worden vervangen door een enkele stap bij L/S = 30.



Figuur 3.1. Loog- en waterextraheerbaar (organisch) koolstof, cumulatief als functie van het aantal extractiestappen bij L/S = 10. De linker vier monsters (BG bodem, Malburg Havenslib, AVI-bodemas en CW5 Compost) zijn gebruikt voor vooronderzoek (eerste fase) naar het effect van loogsterkte en het aantal extractiestappen. De totale set van 12 monsters is gebruikt om de uiteindelijk geselecteerde procedure (1 stap 0.1 M HCL bij L/S = 10 + 3 stappen 0.1 M NaOH) in duplo uit te testen.



Figuur 3.1 (vervolg). Loog- en waterextraheerbaar (organisch) koolstof, cumulatief als functie van het aantal extractiestappen bij L/S = 10.

In Figuur 3.1 zijn voor alle twaalf onderzochte monsters de resultaten weergegeven van de procedure met 1 stap 0.1 M HCl bij L/S = 10 + 3 stappen 0.1 M NaOH. Met de vier monsters BG bodem, Malburg Havenslib, AVI-bodemas en CW5 Compost is daarnaast onderzocht of de drie 0.1 M NaOH stappen bij L/S 10 kunnen worden vervangen door een enkele stap bij L/S = 30. Ook deze resultaten zijn weergegeven in Figuur 3.1. De extractie met zuur, gevolgd door 3x 0.1 NaOH heeft een hoge opbrengst die voor drie van de vier onderzochte (fase 1) monsters vergelijkbaar, of zelfs hoger, ligt dan de 4-staps extractie met 1 M NaOH. Alleen bij de CW5 compost komt de procedure iets lager uit dan de 4-staps extractie met 1 M NaOH. Wanneer de drie extractiestappen met 0.1 M NaOH bij L/S = 10 worden vervangen door één enkele stap bij L/S = 30, dan wordt bij AVI bodemas en BG bodem aanzienlijk minder organische stof geëxtraheerd. Bij Malburg Havenslib en CW5 compost is het resultaat vergelijkbaar met dat van de drie afzonderlijke loogstappen. Een enkelvoudige loogstap bij L/S = 30 heeft voorts het nadeel dat bij monsters met een laag gehalte potentieel wateroplosbaar koolstof eerder detectieproblemen kunnen worden verwacht.

Op basis van deze resultaten is de keuze gemaakt om de extractieprocedure met 1 stap 0.1 M HCl bij L/S = 10 + 3 stappen 0.1 M NaOH te selecteren voor toepassing op de gehele monsterset. De procedure is daarbij in duplo uitgevoerd om ook de herhaalbaarheid te kunnen beoordelen. De resultaten zijn eveneens weergegeven in Figuur 3.1. Bij vrijwel alle monsters (m.u.v. Malburg Havenslib) tekent zich een plateau af in de cumulatieve extractie van organische stof en lijkt daarmee het wateroplosbaar koolstof grotendeels geëxtraheerd te zijn, conform hetgeen met deze procedure wordt beoogd. De cumulatieve extractie van potentieel wateroplosbaar koolstof op basis van de vier stappen van deze procedure is weergegeven in

Tabel 3.15. De herhaalbaarheid van de gehele procedure (4x extractie + 4x DOC analyse) is voor de meeste monsters goed: de relatieve standaarddeviatie ligt bij 10 van de 12 monsters ruim onder de 15%. Voor het rioolslib en teerhoudend asfalgranulaat is de relatieve standaarddeviatie respectievelijk 17.8% en 24.8%.

Tabel 3.15. Duplo metingen, gemiddelde en standaarddeviatie van potentieel wateroplosbaar koolstof gemeten met de geselecteerde procedure (1 extractiestap met 0.1 M HCl en 3 stappen 0.1 M NaOH bij L/S = 10).

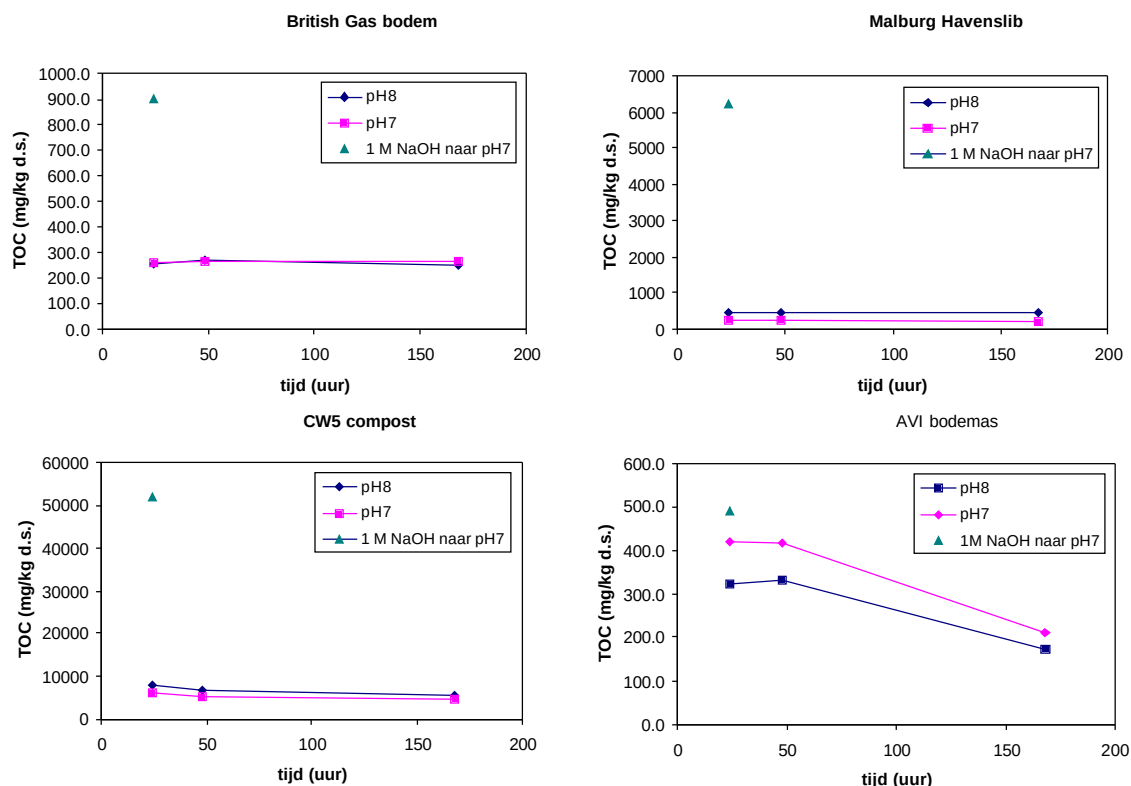
	duplo metingen (mg/kg)	gem. (mg/kg)	s.d. (mg/kg)	rel. s.d. (%)
Bodem (BG soil)	3021.8	3301.79	395.99	11.99
	3581.8			
Bodem SO24	19419.4	17713.08	2413.07	13.62
	16006.8			
Malburg havenslib	16905.6	17008.86	146.06	0.86
	17112.1			
SEW rioolslib	119278.8	105939.12	18865.20	17.81
	92599.4			
Compost CW5	64823.4	65244.14	594.95	0.91
	65664.8			
AVI bodemas (+NaN ₃)	748.7	758.90	14.36	1.89
	769.1			
Zeefzand	1697.3	1560.03	194.19	12.45
	1422.7			
Teerhoudend asfaltgranulaat (TAG)	324.1	275.73	68.35	24.79
	227.4			
ONF vers	61362.1	58991.82	3352.02	5.68
	56621.6			
ONF bioreactor (Biofs1)	71756.4	67418.00	6135.45	9.10
	63079.6			
ONF bioreactor (Biofs2)	30433.0	29993.08	622.16	2.07
	29553.1			
Equimix afvalstof mengsel	30101.4	29874.78	320.55	1.07
	29648.1			

3.4 Actueel wateroplosbaar (organisch) koolstof

In de eerste fase van het onderzoek is actueel wateroplosbaar koolstof gemeten als functie van pH (7 of 8) m.b.v. een pH-stat en als functie van reactietijd (1 dag - 1 week). Tevens is onderzocht in hoeverre de meting van actueel wateroplosbaar koolstof kan worden gecombineerd met die van potentieel wateroplosbaar koolstof, door het loogextract (1 M) aan te zuren tot pH = 7. De resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in Figuur 3.2.

Allereerst valt op in Figuur 3.2 dat de concentratie opgelost koolstof (DOC) na aanzuren van het loogextract vele malen hoger is dan het koolstof dat bij neutrale (7-8) pH in oplossing gaat. Het verschil is relatief beperkt voor AVI-bodemas, maar DOC na aanzuren van het loogextract ligt een factor 3-13 hoger voor de overige monsters. Deze vereenvoudigde aanpak lijkt dus niet algemeen toepasbaar.

Het effect van reaktietijd is ongeveer gelijk voor zowel pH 7 als pH 8. De DOC concentratie neemt fors toe (BG bodem), blijft gelijk (AVI-bodemmas en Malburg havenslib), of neemt licht af (compost) tussen 24 en 48 uur, en blijft daarna vrijwel onveranderd (compost en Malburg havenslib) of neemt zelfs weer af (AVI-bodemmas en BG bodem). Een reaktietijd van 48 uur lijkt het beste compromis en sluit tegelijkertijd goed aan bij de pH-stat uitloogprocedure (prEN 14429).



Figuur 3.2. Wateroplosbaar koolstof als functie van pH (pH-stat) en extractietijd. Tevens is weergegeven het wateroplosbaar koolstof na aanzuren van de 1 M loogextractie (Fig. 3.1) tot pH = 7.

De verschillen tussen pH 7 en pH 8 zijn wisselend. Voor Malburg havenslib is DOC bij pH 8 ca. een factor 1.7 hoger, maar bij de overige monsters liggen de verschillen binnen de 25%: bij AVI-bodemmas is DOC bij pH 7 iets hoger, bij BG bodem ongeveer gelijk en bij compost iets lager dan bij pH 8. Op basis van deze resultaten is gekozen voor een zo eenvoudig mogelijke procedure voor de meting van actueel wateroplosbaar koolstof: een ANC type procedure (zie ook prEN 14429) i.p.v. pH-stat, met een eind pH van 7.5 ± 0.5 . Deze procedure is vervolgens in duplo toegepast op de set van 12 monsters. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 3.16. De herhaalbaarheid van de gehele procedure (ANC test + DOC analyse) is voor op één na (teerhoudend asfalgranulaat) alle monsters goed: de relatieve standaarddeviatie ligt bij 11 van de 12 monsters ruim onder de 10%. Voor teerhoudend asfalgranulaat is de relatieve standaarddeviatie 15.9%.

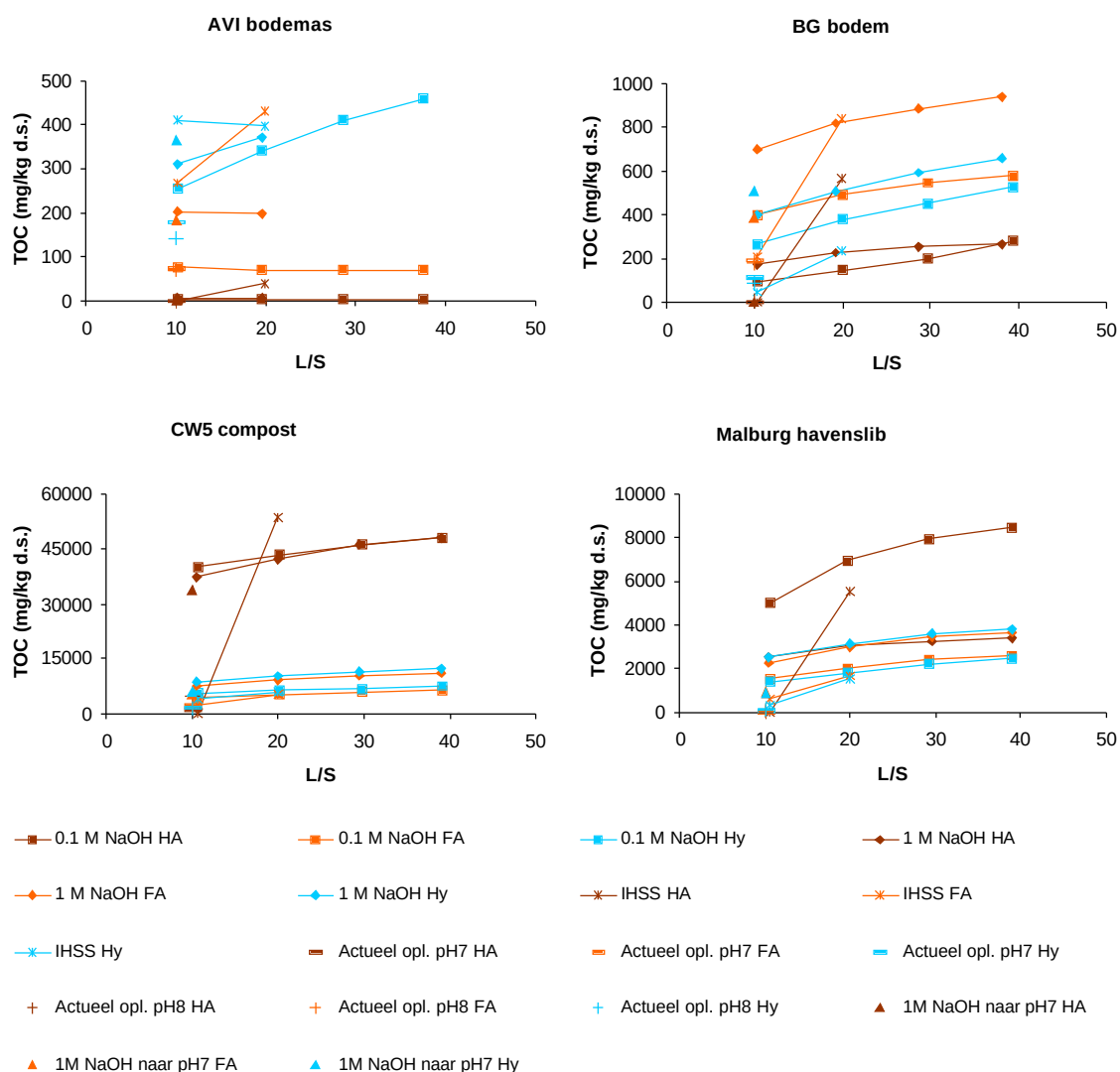
Tabel 3.16. Duplo metingen, gemiddelde en standaarddeviatie van actueel wateroplosbaar koolstof gemeten met de geselecteerde procedure (ANC procedure conform prEN 14429 met een eind pH van 7.5 ± 0.5 bij L/S = 10). De eind pH van de ANC test is eveneens weergegeven.

	pH	OC (mg/kg)	gem. (mg/kg)	s.d. (mg/kg)	rel. s.d. (%)
Bodem (BG soil)	7.82	305.3	305.6	0.37	0.121948
	7.65	305.8			
Bodem SO24	7.51	351.4	358.5	10.15	2.830715
	7.47	365.7			
Malburg havenslib	7.22	198.7	205.0	8.90	4.342162
	7.34	211.3			
SEW rioolslib	7.05	37821.0	39276.8	2058.80	5.241772
	7.13	40732.6			
Compost CW5	7.15	6093.3	5960.0	188.51	3.162934
	7.17	5826.7			
AVI bodemas (+NaN ₃)	7.8	376.4	384.6	11.62	3.021435
	7.9	392.8			
Zeefzand	7.61	166.0	157.5	11.99	7.611738
	7.61	149.0			
Teerhoudend asfaltgranulaat (TAG)	7.79	70.1	63.0	10.03	15.92743
	7.6	55.9			
ONF vers	7.07	19650.3	20293.4	909.56	4.482029
	6.92	20936.6			
ONF bioreactor (Biofs1)	7.01	27858.8	27681.1	251.28	0.907765
	7.09	27503.4			
ONF bioreactor (Biofs2)	7.09	2954.7	3152.0	279.04	8.85271
	6.98	3349.3			
Equimix afvalstof mengsel	7.12	728.9	711.8	24.09	3.384546
	7.05	694.8			

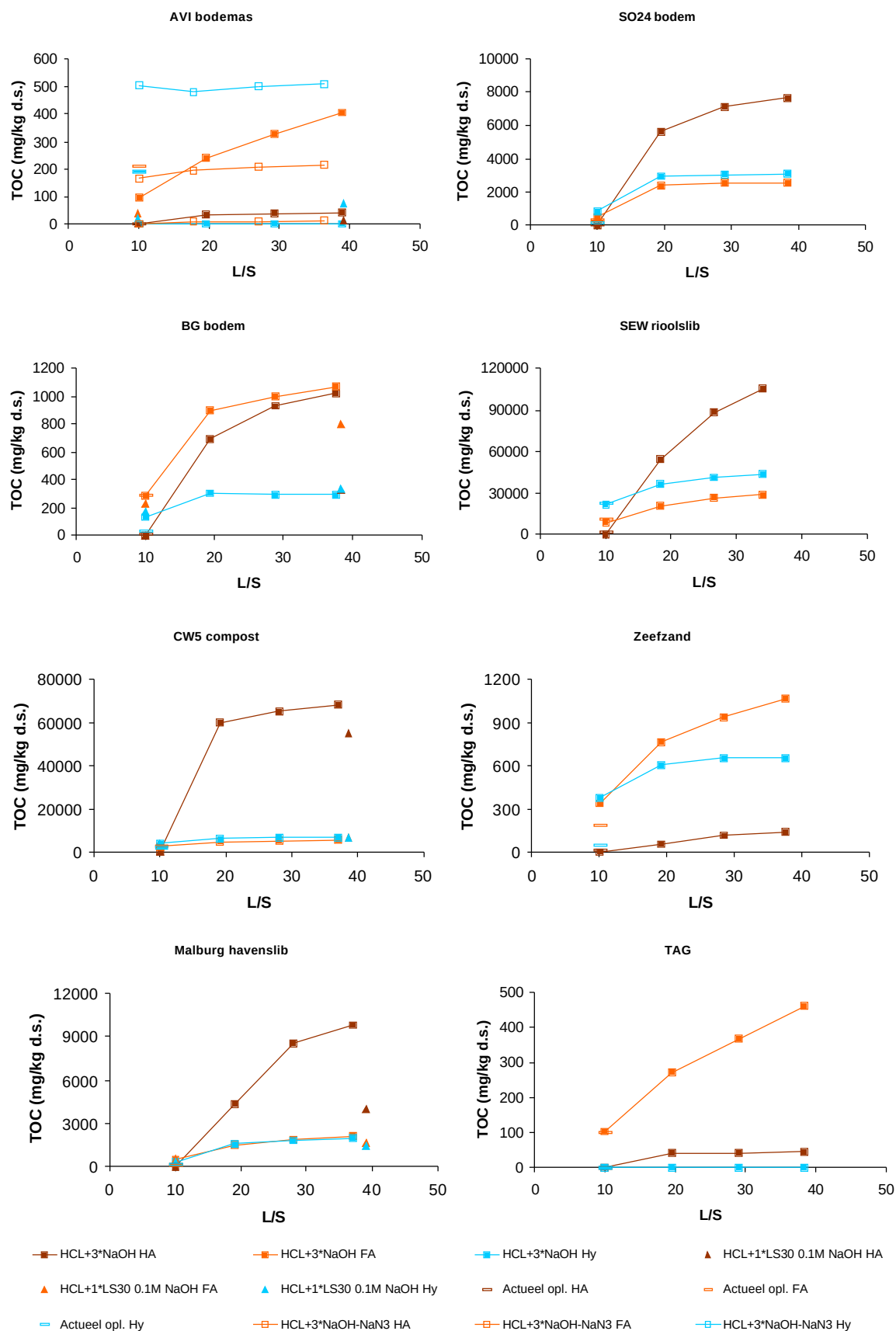
3.5 Onderbouwende informatie: eigenschappen potentieel en actueel wateroplosbaar koolstof

Bij ECN is een verkorte procedure in ontwikkeling om de concentratie van de drie organische stoffracties te bepalen, die zijn gedefinieerd op basis van de IHSS (International Humic Substances Society) procedure: humuszuren, fulvozuren en hydrofiele zuren (van Zomeren en Comans, 2003a). Vooral de humus- en fulvozuren, zijn van belang vanwege hun vermogen om de oplosbaarheid en uitloging van zware metalen en hydrofobe organische verontreinigingen te verhogen. In het kort komt de procedure neer op het meten van DOC na aanzuren van een DOC-houdende oplossing (afname van DOC concentratie = humuszuur) en na reactie met DAX-kunsthars (afname van DOC concentratie = fulvozuur; resterend DOC = hydrofiele zuren). Deze procedure is toegepast op de verschillende extracties voor potentieel en actueel wateroplosbaar koolstof (zie Figuur 3.1) die in fase 1 zijn uitgetest op de BG bodem, Malburg Havenslib, CW5 compost en AVI bodemas. Deze resultaten zijn weergegeven in Figuur 3.3. Na de selectie van de uiteindelijke procedures voor potentieel en actueel wateroplosbaar koolstof zijn ook de concentraties humuszuren, fulvozuren en hydrofiele zuren in de betreffende extractievloeistoffen gemeten. Deze zijn weergegeven in Figuur 3.4.

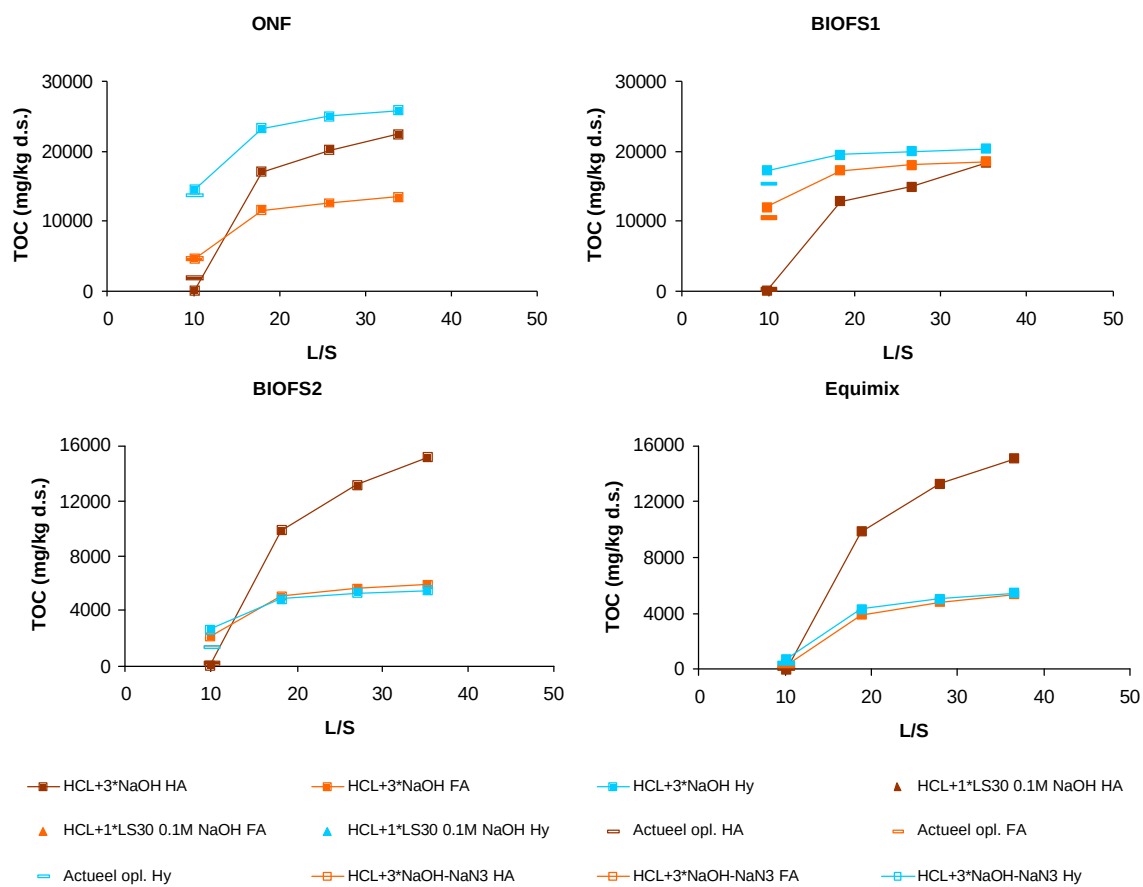
Zoals Figuur 3.3 laat zien verschilt de samenstelling van het potentieel wateroplosbaar koolstof aanzienlijk tussen de vier monsters die in fase 1 in detail zijn onderzocht. Deze fractie bestaat in BG bodem grotendeels uit fulvo- en hydrofiele zuren, in compost en Malburg havenslib voornamelijk uit humuszuren en in AVI-bodemmas uit hydrofiele zuren. Opvallend is de verlaging van de humuszuur concentratie in de oplossingen van Malburg havenslib bij toenemende loogsterkte, hetgeen waarschijnlijk te maken heeft met het meer hydrofobe karakter van organische stof in sediment in combinatie met het (negatieve) effect van ionsterkte op de dikte van de electrostatische dubbellaag en oplosbaarheid van organische stof. Dit effect verklaart ook het uitblijven van de toename in potentieel wateroplosbaar koolstof bij dit monster in 1 M NaOH (Figuur 3.1): de fulvo- en hydrofiele zuren nemen in 1 M NaOH toe, maar de concentratie humuszuren neemt in ongeveer gelijke mate af. Gezien het belang van humuszuren bij de uitloging van metalen en PAKs (zie Comans et al., 2000 en referenties daarin), is dit een factor om rekening mee te houden in de te ontwikkelen norm. Ook op basis van deze bevindingen is een 0.1 M NaOH extractie (voorafgegaan door een zuurbehandeling) te prefereren boven een extractie met 1 M NaOH.



Figuur 3.3. Concentraties van hydrofiele organische zuren (HY), fulvozuren (FA) en humuszuren (HA) in de extractievloeistoffen van de verschillende uitgeteste procedures voor potentieel en actueel wateroplosbaar koolstof die zijn toegepast in fase 1 op BG bodem, Malburg Havenslib, CW5 Compost en AVI bodemas (zie ook Fig. 3.1).



Figuur 3.4. Concentraties van hydrofiële organische zuren (HY), fulvozuren (FA) en humuszuren (HA) in de extractievloeistoffen van de geselecteerde procedures voor potentieel en actueel wateroplosbaar koolstof.

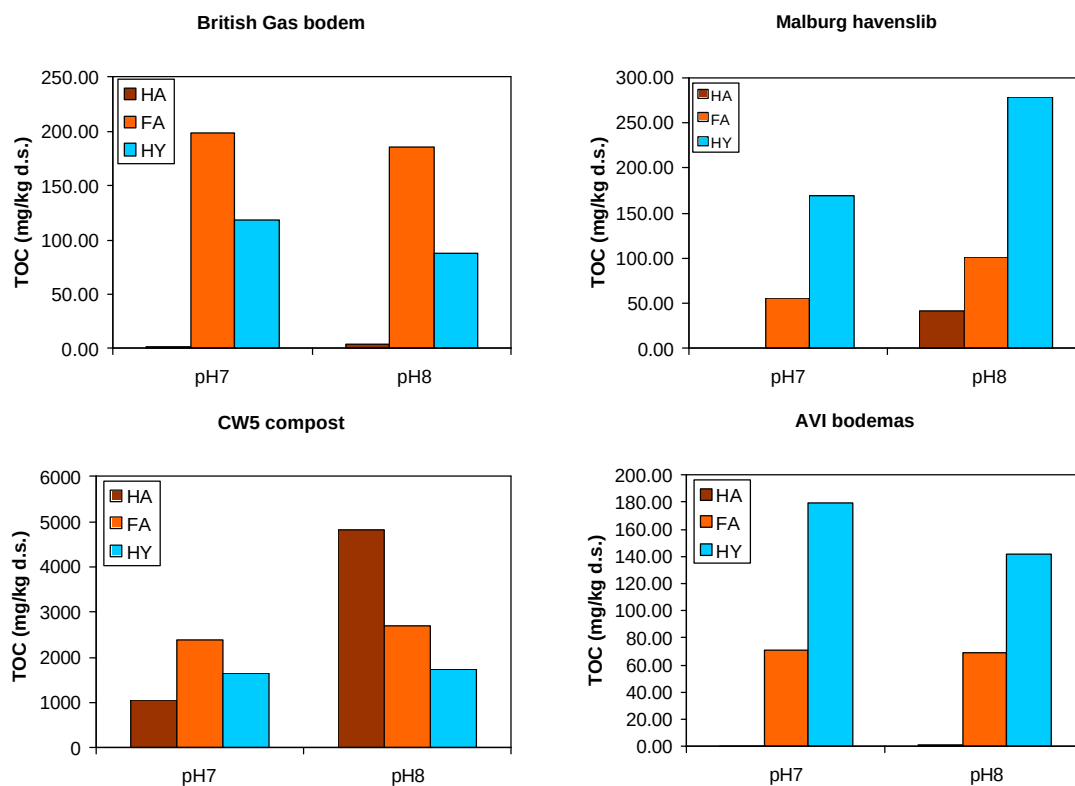


Figuur 3.4 (vervolg). Concentraties van hydrofiële organische zuren (HY), fulvozuren (FA) en humuszuren (HA) in de extractievloeistoffen van de geselecteerde procedures voor potentieel en actueel wateroplosbaar koolstof.

In Figuur 3.3 worden tevens de concentraties humuszuren, fulvozuren en hydrofiële zuren in de 0.1 M NaOH extractie vergeleken met die in de 2-staps 0.1 M HCl + 0.1 M NaOH extractie. De figuur laat enkele belangrijke organische stoffeigenschappen zien. De sterke toename in potentieel wateroplosbaar koolstof met de 2-staps zuur + loog extractie (t.o.v. extractie met alleen 0.1 M loog, zie Figuur 3.1) bij de BG bodem wordt veroorzaakt door zowel een toename in de concentratie humus- als fulvozuur, terwijl de toename bij AVI-bodemas hoofdzakelijk wordt veroorzaakt door een toename in de concentratie fulvozuur.

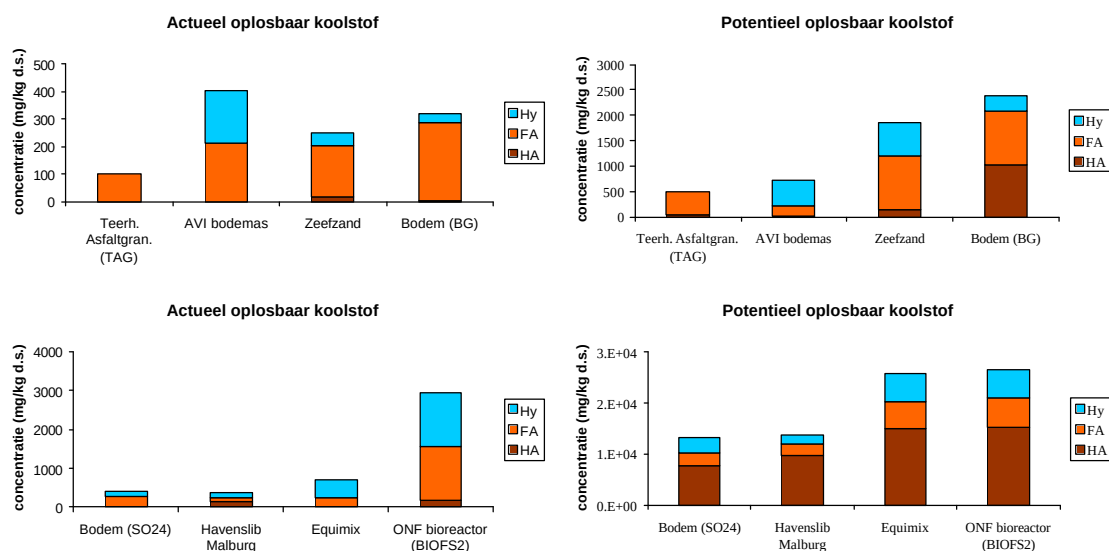
Het is van belang hierbij op te merken dat recent ECN onderzoek heeft aangetoond dat juist de fulvozuren in uitloogoplossingen van AVI-bodemas de verhoogde uitloging van koper uit deze reststof veroorzaken (van Zomeren en Comans, 2003b). Deze fractie wordt in AVI-bodemas zelfs met de 1 M NaOH extractie nog een factor 2 onderschat (zie Figuur 3.3). Ook dit resultaat ondersteunt de keuze van een procedure voor potentieel wateroplosbaar koolstof op basis van een voorbehandeling met 0.1 M HCl gevolgd door extractie met 0.1 M NaOH.

Ook m.b.t. de procedure voor actueel wateroplosbaar koolstof zijn de concentraties humuszuren, fulvozuren en hydrofiële zuren gemeten in de pH-stat extracten bij pH 7 en 8. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 3.5 en laten m.u.v. de CW5 compost een grotendeels gelijke verhouding tussen deze organische stof componenten zien bij pH 7 en 8. Bij compost neemt het aandeel humuszuur bij pH 8 sterk toe. Over het geheel genomen geven de resultaten in Figuur 3.5 echter geen aanleiding om af te wijken van de geselecteerde procedure voor actueel wateroplosbaar koolstof op basis van een ANC test bij pH 7.5 ± 0.5 .



Figuur 3.5. Concentraties van hydrofiele organische zuren (HY), fulvozuren (FA) en humuszuren (HA) in pH 7 en 8 extracten voor actueel wateroplosbaar koolstof.

Voor een volledig overzicht geeft Figuur 3.6 voor de gehele set van 12 monsters de concentraties weer van humuszuren, fulvozuren en hydrofiele zuren in de oplossingen van de geselecteerde procedures voor de extractie van actueel en potentieel wateroplosbaar koolstof.



Figuur 3.6. Concentraties humuszuren, fulvozuren en hydrofiele zuren in de oplossingen van de geselecteerde procedures voor de extractie van actueel en potentieel wateroplosbaar koolstof.

3.6 Relatief belang van de verschillende koolstof fracties

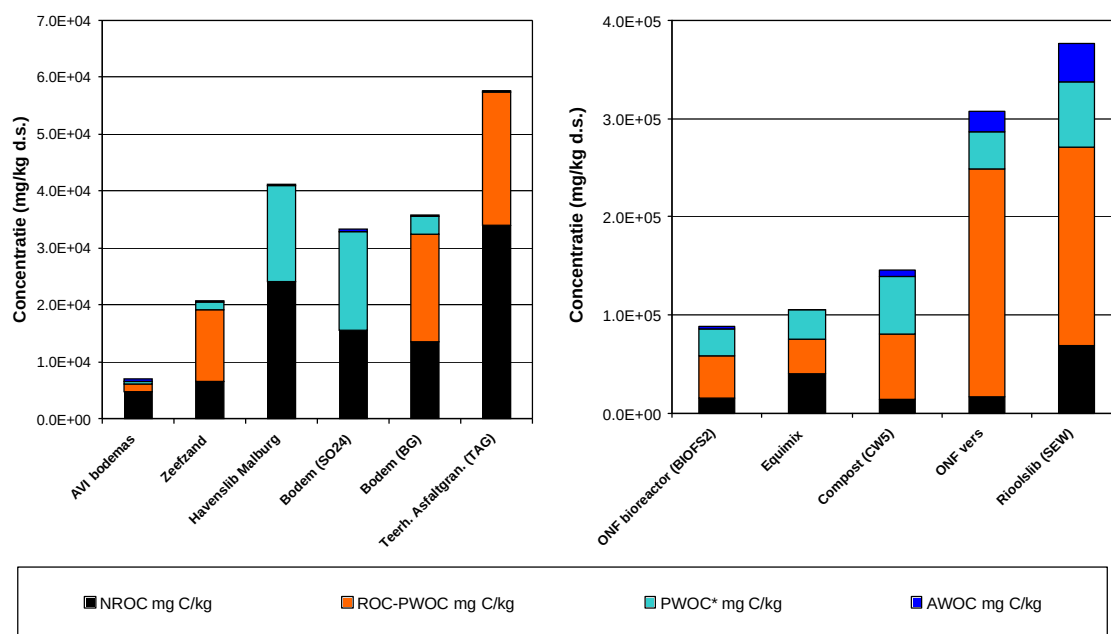
Voor de alle 12 onderzochte monsters, zijn de verschillende koolstof fracties uitgerekend in mg/kg, conform de onderlinge samenhang en berekeningen zoals uiteengezet in paragraaf 2.2.1. Hierbij is uitgegaan van TOC meting met de Shimadzu C-analyser (Tabel 3.1), reactief en niet-reactief koolstof uit Tabel 3.6., potentieel wateroplosbaar koolstof (PWOC) op basis van de 4-staps extractie met 0.1 M HCl + 3 stappen 0.1 M NaOH (Figuur 3.2) en actueel wateroplosbaar koolstof (AWOC) op basis van een ANC procedure bij pH = 7.5 ± 0.5 (Figuur 3.2). De resultaten zijn uitgezet in Tabel 3.17 en Figuur 3.6. Het moge duidelijk zijn dat het actueel wateroplosbaar koolstof (DOC) in deze monsters slechts een zeer beperkt deel vormt van de “pool” die potentieel oplosbaar c.q. afbreekbaar is. Naast het actueel wateroplosbaar organisch koolstof, dat in ieder geval van belang is voor de beoordeling van de uitloging van DOC, is het relatieve belang van de overige drie fracties dusdanig dat het onderscheid daartussen inderdaad zinvol is in relatie tot de doelstelling van de te ontwikkelen methoden.

Tabel 3.17. Concentraties totaal (organisch + elementair) koolstof (TOC), reactief koolstof (ROC), niet-reactief koolstof (NROC), niet water-oplosbaar/potentieel afbreekbaar koolstof (ROC-PWOC), potentieel wateroplosbaar koolstof (PWOC) en actueel wateroplosbaar koolstof (AWOC).

Monster	TOC* (mg C/kg)	ROC (mg C/kg)	NROC (mg C/kg)	ROC-PWOC (mg C/kg)	PWOC (mg C/kg)	AWOC (mgC/kg)
Bodem (BG soil)	34500	22000	13500	18698.2	3302	306
Bodem (SO24)	28700	1400	24100	0	17009	205
Havenslib Malburg (MALB)	25500	13200	15600	0	17713	359
Rioolslib (SEW)	337300	268600	68700	162661	105939	39277
Compost (CW5)	139600	125800	13900	60556	65244	5960
AVI bodemas	6600	1800	4800	1035	765	385
Zeefzand	20600	14100	6500	12540	1560	157
Teerh. asfaltgranulaat (TAG)	57600	23600	34000	23324	276	63
ONF vers	287200	270300	17000	211308	58992	20293
ONF Bioreactor (Biofs1)	161600	71000	14600	41007	29993	3152
ONF Bioreactor (Biofs2)	85600	65500	39500	35625	29875	712
Equimix afvalstof mengsel	105000	22000	13500	18698	3302	306

*TOC = organisch + elementair koolstof zoals gemeten met Shimadzu C-analyser (zie Tabel 3.1).

Figuur 3.7 geeft tevens duidelijk aan dat het koolstofaandeel dat potentieel kan oplossen en bijdragen aan DOC voor alle monsters (m.u.v. bodem SO24, ca. de helft) aanzienlijk minder dan de helft van het TOC gehalte omvat. Voor AVI bodemas, zeefzand, Malburg havenslib, beide bodem-monsters (BG en SO24) en teerhoudend asfaltgranulaat is ca. de helft van de TOC zelfs inert (niet potentieel oplosbaar en ook niet afbreekbaar). Alleen bij de relatief verse organische reststoffen rioolslib, ONF (vers en verouderd), compost en het equimix afvalstof mengsel is het overgrote deel reactief (potentieel oplosbaar en/of afbreekbaar).



Figuur 3.7. Concentraties (mg C/kg) niet-reactief koolstof (inert-C), niet water-oplosbaar/potentieel afbreekbaar koolstof (ROC-PWOC), potentieel wateroplosbaar koolstof (PWOC*) en actueel wateroplosbaar koolstof (AWOC). Van het potentieel wateroplosbaar koolstof is in deze figuur de fractie AWOC afgetrokken (PWOC* = PWOC - AWOC), zodat de cumulatieve hoeveelheid koolstof overeenkomt met het totaal koolstofgehalte (TOC) van de monsters.

3.7 Evaluatie van reactief versus wateroplosbaar koolstof

Met reactieve organische stof wordt de fractie bedoeld die potentieel (dat wil zeggen onder optimale omstandigheden) afbreekbaar is. Hierbij doet zich de vraag voor in welk tijdstraject deze afbraak kan plaatsvinden. Uit het aandeel van reactieve organische stof in de verschillende materialen kan worden afgeleid dat er sprake is van een totale afbreekbaarheid op een termijn van tientallen tot globaal 100 jaar en zeker niet van afbraak op korte termijn. Immers de organische stof in materialen als compost en ONF uit de bioreactor, die een aërobe respectievelijk anaërobe stabilisatie heeft ondergaan, wordt nog steeds voor meer dan 80% als reactief beoordeeld. Ook uit de reactiviteit van organische stof in grond en slib (globaal 20-60%) kan worden afgeleid dat de afbraak zich over tientallen jaren zal uitstreken. De organische stof in dergelijke matrices is immers voor het grootste deel al vergaand gestabiliseerd, waardoor de additionele omzetting traag verloopt. Gezien deze relatief “strengere” beoordeling van de reactiviteit zal een belangrijk deel van deze fractie onder zuurstofloze condities waarschijnlijk niet afbreken. Dit betekent dat een beoordeling van afvalstoffen op basis van reactieve organische stof nog altijd aan de voorzichtige kant is in die zin dat zeker niet al deze organische stof snel of volledig afbreekbaar is onder stortplaatscondities.

De organische stof in Aldrich humuszuur wordt voor 71% als reactief bepaald. De verwachting was dat vrijwel alle organische stof als reactief zou worden bepaald omdat humuszuren potentieel mobiel zijn. Ze zijn immers onder sterk basische omstandigheden wateroplosbaar. De veronderstelling dat mobiliseerbaar volledig samenvalt met reactief is dus mogelijk niet geheel juist. Het is denkbaar dat humuszuren die bij hoge pH oplossen (dus potentieel mobiel zijn) niet volledig “afbreekbaar” zijn. Dit onderstreept het belang van een parallelle bepaling van verschillende koolstofspecies. Er moet hierbij echter opgemerkt worden dat Aldrich humuszuur is geïsoleerd uit bruinkool, dus uit sterk verouderde en gecondenseerde organische stof. De mate

waarin humus- en fulvozuren van recentere herkomst, bijvoorbeeld uit grond en waterbodems, als reactief koolstof worden bepaald verdient daarom nadere aandacht. Aanbevolen wordt om in een later stadium meerdere monsters van verschillende herkomst te onderzoeken, zodat een goed beeld wordt verkregen van de recovery van humus- en fulvozuren met de milde oxidatie.

3.8 Implicaties van beoordeling op basis van reactief koolstof

Uit Tabel 3.18 kan worden afgeleid wat de consequenties zijn als de bepaling van organische stof in te storten afvalstoffen niet meer wordt gebaseerd op een totaalbepaling maar op de reactieve fractie. Het blijkt dat er vooral een verschuiving optreedt richting het criterium voor inerte afvalstoffen (eis TOC 3%, gloeiverlies 5%). Op basis van het gehalte reactieve organische stof kunnen 8 van de 13 onderzochte materialen op een stortplaats voor inert afval worden gestort terwijl dit op basis van het gloeiverlies voor slechts 1 afvalstof geldt. Dit illustreert dat de wijze van bepaling belangrijke implicaties heeft voor de beoordeling van afvalstoffen.

Tabel 3.18 Toetsing aan eisen voor te storten afvalstoffen bij beoordeling op basis van gloeiverlies respectievelijk reactieve organische stof. Nee: voldoet niet aan de eis; Ja: voldoet wel aan de eis.

Materiaal	Beoordeling obv. gloeiverlies		Beoordeling obv. reactieve org. stof	
	Eis 5% (1)	Eis 10% (2)	Eis 5%	Eis 10%
Roet	Nee	Nee	Ja	Ja
AVI-bodemas	Ja	Ja	Ja	Ja
Bitumenasfalt	Nee	Ja	Ja	Ja
Teerh. Asfalt	Nee	Ja	Ja	Ja
Grond BG	Nee	Ja	Ja	Ja
Malburgslib	Nee	Ja (grensgeval)	Ja	Ja
Grond SO24	Nee	Ja	Ja	Ja
Zeefzand	Nee	Ja	Ja	Ja
Equimix	Nee	Nee	Nee	Nee
ONF bioreactor 2	Nee	Nee	Nee	Nee
ONF vers	Nee	Nee	Nee	Nee
Rioolslib	Nee	Nee	Nee	Nee
Compost	Nee	Nee	Nee	Nee

(1) circa 3% TOC, eis voor stortplaatsen voor inert afval (EU-beschikking 19.12.2002)

(2) circa 6% TOC, eis voor stortplaatsen voor gevaarlijk afval (EU-beschikking 19.12.2002)

3.9 Gloeiverlies versus TOC

Uit het onderzoek blijkt dat technisch gezien de fractie reactief organische koolstof (ROC) voor de meeste monsters zowel op basis van gloeiverlies als op basis van TOC kan worden bepaald. Voor enkele monsters (met name grond en waterbodem) worden echter grote afwijkingen tussen beide bepalingen gevonden. Nader onderzoek naar de oorzaak van deze verschillen wordt aanbevolen. Mogelijk volgt hieruit dat voor bepaalde materialen de bepaling bij voorkeur op basis van gloeiverlies of TOC moet worden uitgevoerd.

Het is bekend dat gloeiverlies gevoeliger is voor storingen dan de TOC-bepaling. Componenten als cyanide, sulfide, magnesiumcarbonaat en water, gebonden in onder meer metaalhydroxiden, worden geheel of gedeeltelijk meebepaald als gloeiverlies (NEN 5754; STOWA 1997). Dit leidt tot een overschatting van het organische stofgehalte, hetgeen uit oogpunt van normen geen risico oplevert (dat zou het geval zijn als het resultaat ook vals negatief zou kunnen uitvallen, maar daarvoor heeft dit onderzoek geen aanwijzingen opgeleverd). Hoewel het resultaat van de TOC-bepaling eenduidiger is dan het gloeiverlies, heeft de bepaling van TOC als nadeel dat deze duurder is en dat aanzienlijk kleinere monsters worden ingezet, hetgeen zich vertaalt in

hogere eisen aan de monstervoorbehandeling (dus ook hogere kosten). Daarnaast geldt dat de bijdrage aan het gloeiverlies door andere componenten dan organische stof voor de meeste materialen gering is (zie ook Tabel 3.1).

Bij de keuze voor gloeiverlies of TOC is ook het doel van de bepaling van belang. Als sprake is van een civieltechnische beoordeling in verband met de risico's op klink, waarbij het gaat om de organische stof massa die kan worden afgebroken, dan heeft de bepaling van gloeiverlies de voorkeur. Als inzicht is gewenst in de potentiële CO₂- of methaanproductie of de vermeden fossiele CO₂-emissie bij inzet van biomassa-stromen als brandstof, dan gaat het specifiek om het koolstof-aandeel van de organische stof en heeft bepaling van TOC de voorkeur. De keuze voor de TOC of gloeiverlies bepaling kan dus worden ingevuld op basis van het doel van de bepaling, c.q. de betreffende normen waaraan getoetst dient te worden.

Vanuit het oogpunt van nauwkeurigheid wordt echter in alle gevallen bij lage gehalten aan organische stof (gloeiverlies 1 tot enkele procenten) de bepaling van TOC aanbevolen. Ook bij materialen waarvan op voorhand bekend is dat anorganische bestanddelen in de betreffende matrix een belangrijke bijdrage kunnen leveren aan het gloeiverlies wordt de TOC bepaling aanbevolen. Tenslotte wordt aanbevolen om bij twijfel aan het resultaat van de bepaling van het gloeiverlies een bepaling op basis van TOC uit te voeren.

Voor de volledigheid wordt hier nog vermeld dat voor de potentieel en actueel wateroplosbare koolstoffracties (PWOC en AWOC) de keuze tussen de TOC en gloeiverlies bepaling niet aan de orde is. Deze fracties worden altijd op basis van een TOC analyse van de (gefiltreerde) oplossing bepaald.

3.10 Formulering van ontwerp normteksten

Op basis van de resultaten van het onderzoek zijn twee ontwerp normteksten geformuleerd:

- “Methode voor de bepaling van het reactieve en het niet-reactieve deel van de organische stof in vaste grond- en steenachtige materialen en in afvalstoffen”
- “Methode voor de bepaling van potentieel en actueel wateroplosbaar koolstof in vaste grond- en steenachtige materialen en in afvalstoffen”

Deze normteksten zijn in NEN format opgenomen in Bijlagen 3 en 4.

4. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Totaal (organisch + elementair) koolstof

Voor de meeste onderzochte monsters levert de gloeiverlies (LOI) bepaling conform NEN 5754 een goede kwantificering op van de fracties organisch + elementair koolstof (TOC). Uit de vergelijking tussen LOI en TOC kan worden geconcludeerd dat deze methoden voor de meeste monsters vergelijkbare (< 10%) resultaten opleveren. Dit is met name het geval bij monsters waarvan het aanwezige koolstof hoofdzakelijk aanwezig is in de vorm van relatief vers organisch materiaal. Bij enkele materialen (Malburg havenslib, zeefzand, teerhoudend asfaltgranulaat en roet) kan het organisch koolstofgehalte d.m.v. een LOI bepaling tot ca. een factor twee afwijken van een koolstof-selectieve TOC meting. Bij deze vergelijking is echter de vorm van het aanwezig koolstof van belang om %LOI naar %C om te kunnen rekenen. Voor elementair koolstof betreft is $\%C \approx \%LOI$, voor organisch koolstof is $\%C \approx 0.5 * \%LOI$ en voor carbonaat ($MgCO_3$ dat bij $550^\circ C$ kan ontleden) is $\%C \approx 0.27 * \%LOI$. Een koolstof-selectieve TOC meting is daarom het meest eenduidig als er op koolstofbasis beoordeeld moet worden.

Bepaling reactief koolstof en niet-wateroplosbaar potentieel afbreekbaar koolstof

Uit de screening van sterk verschillende matrices blijkt dat milde oxidatie met zwavelzuur en waterstofperoxide een geschikte methode is om onderscheid te maken tussen reactieve en niet reactieve organische stof. De methode is in beperkte mate aangepast ten opzichte van de in NTA 8204 beschreven methode voor de bepaling van de biomassa-fractie in secundaire brandstoffen. De aanpassingen gelden de dosering van waterstofperoxide en de tijdsduur van het uitgloeien van de monsters.

Uit het onderzoek blijkt dat technisch gezien de reactiviteit van organische stof zowel op basis van gloeiverlies als op basis van TOC kan worden bepaald. Voor enkele monsters (met name grond en waterbodem) worden echter grote afwijkingen tussen beide bepalingen gevonden. Nader onderzoek naar de oorzaak van deze verschillen wordt aanbevolen. Mogelijk volgt hieruit dat voor bepaalde materialen de bepaling bij voorkeur op basis van gloeiverlies of TOC moet worden uitgevoerd. Vooralsnog geldt dat in ieder geval bij lage gehalten aan organische stof de voorkeur wordt gegeven aan bepaling van TOC.

Gezien de prestatie-kenmerken van de gloeiverlies-bepaling is de bepaling van reactieve organische stof op basis van het gloeiverlies voldoende nauwkeurig bij gehalten van circa 2% of hoger. Bij lagere waarden wordt de voorkeur gegeven aan de bepaling op basis van TOC. Deze conclusie wordt bevestigd door de resultaten van duplo-bepalingen op diverse monsters. De herhaalbaarheid van duplo-bepalingen in termen van de variatie-coëfficiënt is meestal beter dan 10%. Bij de bepaling op basis van het gloeiverlies is de maximale waarde 36%, dit betreft waarnemingen uit verschillende proefseries. Indicatief zijn de bepalingsgrenzen voor reactieve organische stof op basis van gloeiverlies 1% en op basis van TOC 0,1%.

Potentieel wateroplosbaar koolstof

Het uitgangspunt voor de meting van potentieel wateroplosbaar koolstof in dit onderzoek is een loogextractie, waarvan diverse varianten in fase 1 van het onderzoek zijn onderzocht met de monsters BG bodem, Malburg Havenslib, AVI-bodemas en CW5 Compost. Voor alle extractiestappen zijn ook de eigenschappen van de geëxtraheerde organische stof bepaald in termen van het aandeel humus-, fulvo- en hydrofiele zuren. Met name humus- en fulvozuren leiden tot een verhoogde uitloging van zware metalen en slecht-oplosbare organische verontreinigingen. Mede op basis van deze bevindingen is een procedure bestaand uit 1 extractiestap bij L/S = 10 met 0.1 M HCl + 3 extractiestappen bij L/S = 10 met 0.1 M NaOH het meest perspectiefvol gebleken voor de meting van potentieel wateroplosbaar koolstof. Deze

procedure is vervolgens in duplo toegepast op de gehele set van 12 monsters om ook de herhaalbaarheid te kunnen beoordelen. Bij vrijwel alle monsters tekent zich een plateau af in de cumulatieve extractie van organische stof en lijkt daarmee het wateroplosbaar koolstof grotendeels geëxtraheerd te zijn, conform hetgeen met deze procedure wordt beoogd. De herhaalbaarheid van de gehele procedure (4x extractie + 4x DOC analyse) is voor de meeste monsters goed: de relatieve standaarddeviatie ligt bij 10 van de 12 monsters ruim onder de 15%.

Actueel wateroplosbaar koolstof

Voor de meting van actueel wateroplosbaar koolstof vormde het uitgangspunt een extractie met water bij neutrale pH. In fase 1 van het onderzoek is het effect van de extractietijd (tussen 1 dag en 1 week) en van de pH (pH = 7 of 8) onderzocht met de monsters BG bodem, Malburg Havenslib, AVI-bodemmas en CW5 Compost. Ook bij deze procedure zijn, ter onderbouwing van de te selecteren procedure, voor de verschillende extractiestappen de eigenschappen van het geëxtraheerde organisch koolstof bepaald in termen van het aandeel humus-, fulvo- en hydrofiele zuren. Vanwege het beperkte effect van pH in de range tussen 7 en 8 is, om tot een zo eenvoudig mogelijke procedure te komen, daarom een ANC test (prEN 14429) i.p.v. een pH-stat procedure geselecteerd met een eind pH van 7.5 ± 0.5 . Als extractietijd wordt 48 uur aanbevolen. Deze procedure is vervolgens in duplo toegepast op de gehele set van 12 monsters om ook de herhaalbaarheid te kunnen beoordelen. De herhaalbaarheid van de gehele procedure (ANC test + DOC analyse) is voor op één na (teerhoudend asfalgranulaat) alle monsters goed: de relatieve standaarddeviatie ligt bij 11 van de 12 monsters ruim onder de 10%.

Relatief belang van de verschillende koolstoffracties

Op basis van de geselecteerde bepalingen voor reactief, potentieel en actueel wateroplosbaar koolstof die op de gehele set van 12 monsters zijn toegepast is het TOC (totaal organisch + elementair) gehalte van de monsters onderverdeeld in de volgende fracties:

- actueel wateroplosbaar koolstof (C_{awo})
- potentieel wateroplosbaar koolstof (C_{pwo})
- niet water-oplosbaar/potentieel afbreekbaar koolstof (C_{nwpa})
- niet-reactief (inert) koolstof (C_{inert})

Naast het actueel wateroplosbaar organisch koolstof, dat in ieder geval van belang is voor de beoordeling van de uitloging van DOC, is het relatieve belang van de overige drie fracties dusdanig dat het onderscheid daartussen inderdaad zinvol is in relatie tot de doelstelling van de te ontwikkelen methoden. Het koolstofaandeel dat potentieel kan oplossen en bijdragen aan DOC blijkt voor alle monsters (m.u.v. bodem SO24, ca. de helft) aanzienlijk minder dan de helft van het TOC gehalte. Voor AVI bodemas, zeefzand, Malburg havenslib, beide bodem-monsters (BG en SO24) en teerhoudend asfaltgranulaat is ca. de helft van de TOC zelfs inert (niet potentieel oplosbaar en ook niet afbreekbaar). Alleen bij de relatief verse organische reststoffen rioolslib, ONF (vers en verouderd), compost en het equimix afvalstof mengsel is het overgrote deel reactief (potentieel oplosbaar en/of afbreekbaar).

Praktijkcriteria voor het storten van afvalstoffen of voor de civieltechnische beoordeling van grondstoffen liggen vaak bij waarden vanaf een gloeiverlies van 5%. Omdat alleen de reactieve fractie risico's oplevert uit oogpunt van de vorming van gas of een DOC-rijk percolaat, zouden dergelijke criteria vervangen kunnen worden door een criterium, gebaseerd op de meting van reactief koolstof met de milde oxidatie methode ($= C_{pwo} + C_{nwpa}$). Uit een beoordeling van de onderzochte materialen blijkt een aanzienlijke verschuiving van stortplaatsen voor gevaarlijk afval naar stortplaatsen voor inert afval, als wordt beoordeeld op basis van reactieve organische stof in plaats van totaal-gehalten. Reactief koolstof is ook van belang voor de uitloging en omzettingen van materialen, zoals carbonatatie en sulfaatreductie. Voor deze reacties zijn gehalten vanaf 0,1-1% relevant. Dergelijke gehalten zijn met een bepaling van het gloeiverlies niet nauwkeurig vast te stellen, in deze range moet worden uitgegaan van TOC.

Ontwerp normteksten

Op basis van de resultaten van het onderzoek zijn twee ontwerp normteksten geformuleerd:

- “Methode voor de bepaling van het reactieve en het niet-reactieve deel van de organische stof in vaste grond- en steenachtige materialen en in afvalstoffen”
- “Methode voor de bepaling van potentieel en actueel wateroplosbaar koolstof in vaste grond- en steenachtige materialen en in afvalstoffen”

5. REFERENTIES

Comans, R.N.J. (editor) (2001) Development of standard leaching tests for organic pollutants in soils, sediments and granular waste materials. Final Report. ECN-C—01-121.

Comans, R.N.J., Filius, J., van Zomeren, A. & van der Sloot, H.A. (2000) 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. ECN-C--00-060.

DWW (2002): Evaluatie-onderzoek van de ophoging met AVI-bodemas in Rijksweg A15. Rapportnr. DWW-2002-032, DWW, Delft.

GRACOS (2003) Groundwater risk assessment at contaminated sites (GRACOS). Final report (contract EVK1-CT-1999-00029). University of Tübingen, Germany.

Greilich (1988): Methode zur Bestimmung der mikrobiell umsetzbaren organischen Substanz im Kompost aus Hausmuell. Arch. Acker- Pflanzenbua Bodenk., Berlin, 32, 1, p.19-21.

ISO 8245 (1999) Water quality - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC), 1999-03-01.

NEN 5754 (1992) Bodem - Bepaling van het gehalte aan organische stof in grond volgens de gloeiverliesmethode.

NEN-EN 13137 (2001) Karakterisering van afval – Bepaling van het gehalte aan totaal organisch koolstof (TOC) in afval, slib en sediment.

prEN14429 (2003) pH-dependence leaching test. CEN TC292 WG6.

Stevenson, F.J. (1994) Humus Chemistry. 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 496 p.

Stowa (1997) Bepaling van organische stof, gloeirest en organische koolstof. Stowa-rapport 97 30. ISBN 90.74476.92.0.

Tauw (1999): Criteria voor het storten van C3-afvalstoffen met organische stof. Rapportnr. R002/3667642/JJS/C02/D, Tauw, Deventer. Opdrachtgever: Ministerie van VROM.

Tauw (2001): In-situ sulfaatreductie bij toepassing van gerijpte baggerspecie in werken. Tussenrapport 1. Rapportnr. R001-3858464JJS-C06-D, Tauw, Deventer

Tauw (2002a): Haalbaarheidsonderzoek naar drie bepalingsmethoden voor het aandeel biomassa in secundaire brandstoffen. Rapportnr R001-3959813EAD-D02, Tauw, Deventer. Opdrachtgever: Ministerie van VROM.

Tauw (2002b): NTA 8204: Bepaling aandeel biomassa van secundaire brandstoffen (concept). Tauw, Deventer. Opdrachtgever: Ministerie van VROM.

Thurman, E.M. & Malcolm, R.L. (1981). Preparative isolation of aquatic humic substances. Environ. Sci. Technol., 15, 463-466.

van der Sloot, H.A., Rietra, R.P.J.J., Vroon, R.C., Scharff, H. & Woelders, J.A. (2001) Similarities in the long term leaching behaviour of predominantly inorganic waste, MSWI bottom ash, degraded MSW and bioreactor residues. In: Proceedings Sardinia 2001, Eighth International waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 1-5 October 2001, pp. 199-208.

van der Sloot, H.A. (2002) Harmonisation of leaching/extraction procedures for sludge, compost, soil and sediment analysis. In: P. Quevauviller (ed.) Methodologies for Soil and

Sediment Fractionation Studies - Single and Sequential Extraction Procedures. Royal Society of Chemistry, Cambridge.

van Zomeren, A. & Comans, R.N.J. (2003a) Rapid batch procedure for the identification of dissolved humic substances (in preparation).

Van Zomeren, A. & Comans, R.N.J. (2003b) Contribution of natural organic matter to copper leaching from municipal solid waste incinerator bottom ash (submitted).

Waterloopkundig Laboratorium (1998): Inventarisatie studie afbraak organisch materiaal in diverse sedimenten. Deelnota DM17, Bouwdienst Rijkswaterstaat, Projectbureau depotbouw.

BIJLAGE 1: VOORONDERZOEK METHODEN REACTIEF KOOLSTOF

Scope

In de projectdefinitie wordt totaal-koolstof verdeeld in reactief en niet-reactief (inert) koolstof. Het reactieve deel wordt verder onderverdeeld in actueel wateroplosbaar (uitloogbaar onder standaardcondities), potentiaal wateroplosbaar (uitloogbaar in sterk basisch milieu) en niet-wateroplosbaar (langzaam) afbreekbaar koolstof. Bij deze laatste fractie gaat het om stoffen die op het moment van onderzoek niet oplosbaar zijn maar die in de loop van de tijd, als gevolg van afbraakreacties, deels in oplossing kunnen gaan. Een goed voorbeeld van een dergelijke stof is cellulose.

Analysemethoden waarmee stoffen als cellulose bepaald worden, kunnen de actueel en potentieel wateroplosbare koolstofverbindingen meebepalen. Dergelijke methoden zijn dus niet specifiek voor niet-wateroplosbaar, afbreekbaar koolstof maar wel voor de fractie *reactief koolstof*. Onderscheid in de drie fracties die in de projectdefinitie worden genoemd is mogelijk door parallel verschillende bepalingen uit te voeren en de resulterende gehalten van elkaar af te trekken. De fractie niet wateroplosbaar, afbreekbaar koolstof kan berekend worden als reactief koolstof min potentieel wateroplosbaar koolstof. Omdat de gewenste mate van detaillering van de koolstofspectatie afhankelijk is van de onderzoeksvraag, wordt voorgesteld om in een norm verschillende opties aan te geven. In het volgende wordt uitgegaan van de bepaling van (totaal) reactief koolstof.

Een bepalingmethode voor *reactief koolstof* moet reactieve vormen van koolstof kunnen onderscheiden van vormen die praktisch gezien niet reactief zijn. Hoewel reactief gelijkgesteld kan worden aan potentieel afbreekbaar, is het niet de bedoeling dat in dit kader een bioafbreekbaarheidsproef wordt ontwikkeld. De ontwikkeling van dergelijke proeven vindt plaats in andere kaders en de bepaling is niet eenduidig indien de praktijkcondities onbekend zijn. De afbreekbaarheid is immers sterk afhankelijk van condities als zuurgraad en beschikbaarheid van zuurstof en deze condities zullen op voorhand niet altijd bekend zijn. Verder zijn bioafbreekbaarheidsproeven langdurig en relatief duur. De onderhavige proef is bedoeld om een materiaal op eenvoudige wijze te screenen op de aanwezigheid van afbreekbaar materiaal. Indien uit deze karakterisering blijkt dat er relevante hoeveelheden reactieve organische stof aanwezig zijn, zou eventueel alsnog een bioafbreekbaarheidsproef uitgevoerd kunnen worden.

Effecten van organische stof in relatie tot uitloging

De mogelijke effecten van reactieve organische stof zijn:

- a) de langdurige generatie van een DOC-rijk percolaat, waardoor metalen en organische microverontreinigingen worden gemobiliseerd.
- b) het ontstaan van reducerende condities in zowel stortplaatsen als grootschalige toepassingen van reststoffen. Voorbeelden hiervan zijn ophogingen van AVI-bodemassas en gerijpte baggerspecie, waarin reducerende condities zijn aangetoond [DWW, 2002; Tauw, 2001]. Reducerende condities hebben belangrijke effecten op de uitloogbaarheid van metalen. Meestal neemt de uitloging af, soms kan de uitloging toenemen. Als gevolg van het verschil in condities kunnen grote verschillen ontstaan tussen de voorspelling van de standaarduitloogproef en de praktijkuitloging [DWW, 2002].
- c) Afbraak van koolstofverbindingen resulteert in productie van CO₂, hetgeen op de vaak sterk basische secundaire grondstoffen een neutraliserend effect heeft. Hierdoor neemt de

uitloging van veel stoffen af, enkele stoffen kunnen sterker gaan uitlogen. Onder reducerende condities kan naast CO₂ ook methaan (biogas) worden gevormd.

- d) Afbreekbaar koolstof verschaft reducerend vermogen voor omzetting van uitloegbare stoffen, bijvoorbeeld sulfaat in sulfide.

Samengevat kan de beoogde proef van groot belang zijn bij de ingangscntrole van stortplaatsen en de voorspelling van praktijkcondities/-reacties in toepassingen van reststoffen.

Hierbij is het van belang dat processen als biogasvorming en vorming van een DOC-rijk percolaat pas boven een bepaalde grenswaarde belangrijk worden. Voor het storten van gevaarlijke afvalstoffen geldt bijvoorbeeld een grenswaarde van 10% organische stof, als gloeiverlies. Uit praktijkonderzoek blijkt enerzijds dat er op de betreffende stortplaatsen geen problemen zijn met gasvorming of een DOC-rijk percolaat, anderzijds is duidelijk dat het criterium voor sommige afvalstromen niet adequaat is omdat de betreffende organische stof niet-reactief is, bijvoorbeeld in de vorm van kunststoffen. Er is daarom vanuit de praktijk behoefte aan een meer selectieve methode [Tauw, 1999].

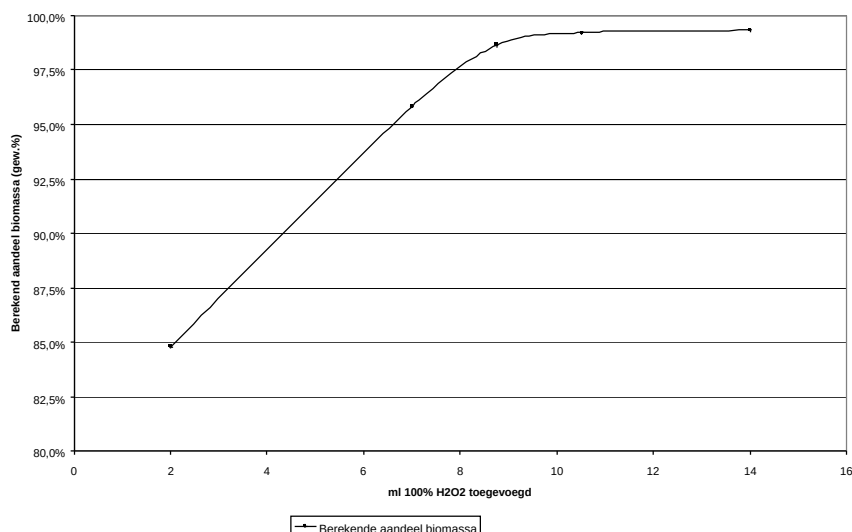
Typen organische stof

De te ontwikkelen methode moet onderscheid kunnen maken tussen reactief en niet-reactief koolstof. Op basis van praktijkervaring kunnen koolstofvormen als roet, teerbitumen, aardoliebitumen, actiefkool en vrijwel alle kunststoffen (plastics) als niet-reactief worden beschouwd: ze worden binnen een afzienbare termijn van bijvoorbeeld 100 jaar niet of hooguit voor een klein deel afgebroken. Daarentegen zijn alle biopolymeren (lignine, cellulose e.d.) onder gunstige condities voor het grootste deel afbreekbaar. Humus neemt een intermediaire positie in. Hoewel het beschouwd kan worden als een verzameling eindproducten van allerlei afbraakreacties, wordt humus in een langzaam tempo nog verder omgezet. De afbraak kan bijvoorbeeld 1-2% per jaar bedragen [WL, 1998], waarbij de redoxcondities een grote rol spelen. Hoewel een deel van de humus ook op lange termijn stabiel blijft, zouden sommige fracties meebepaald moeten worden als reactief koolstof. Hiervoor pleit ook dat een belangrijk deel van de humus potentieel wateroplosbaar is (humus- en fulvine-zuren).

Selectieve bepalingsmethoden voor reactief koolstof

Het toepassen van een relatief milde oxidatie is een eenvoudige maar veelbelovende bepalingmethode voor reactief koolstof. Er is beperkte ervaring met een methode waarbij gebruik wordt gemaakt van 6N HNO₃ [Comans et al., 2000]. Recent is veel ervaring opgedaan met een methode waarbij monsters worden behandeld met een mengsel van zwavelzuur en peroxide. Deze methode is oorspronkelijk ontwikkeld om de fractie van afbreekbare organische stof in compost te bepalen [Greilich, 1988]. In de oorspronkelijke opzet van deze methode reageert een monster in een erlenmeyer gedurende 10 uur met 78% zwavelzuur, daarna wordt een hoeveelheid waterstofperoxide toegevoegd en wordt het monster nog 4 uur weggezet. De bepaling verloopt bij kamertemperatuur, hoewel de temperatuur in de erlenmeyer door de reactie-warmte oploopt. Na afloop van de omzetting wordt water toegevoegd en wordt het monster gefiltreerd en op het filter nagespoeld met water. Vervolgens wordt het residu op het filter gedroogd en uitgegloeid. De oxideerbare fractie wordt berekend uit het verschil in gloeiverlies voor en na de oxidatie.

De methode is door Tauw verder ontwikkeld om de fractie 'biogeen' in brandstoffen te bepalen [Tauw, 2002a]. Hierbij zijn de condities aangepast omdat met name hout onvolledig werd bepaald. De monsterinzet is gehalveerd en er is nader onderzoek gedaan naar de optimale dosering van waterstofperoxide. Van de onderzochte materialen bleek hout het meest resistent tegen omzetting, zodat de dosering van waterstofperoxide is geoptimaliseerd op een vrijwel volledige omzetting van hout, zie Figuur B.1.1.



Figuur B.1.1. Effect van waterstofperoxide-dosering op de omzetting van hout bij de milde oxidatie-proef [Tauw, 2002a].

Uit een groot aantal bepalingen met zuivere materialen en praktijkmengsels blijkt dat de recovery en de herhaalbaarheid van de methode uitstekend zijn. Kunststoffen (PE, PP, PVC) worden niet meebepaald, materialen van biogene oorsprong (cellulose, hout) wel. De variatiecoëfficiënt bij onderzoek van gemengde biomassa/kunststof stromen is 7-8%. In opdracht van het ministerie van VROM is in het kader van de NEN-commissie 310 029 vaste biobrandstoffen een NTA opgesteld [Tauw, 2002b]. Momenteel wordt gewerkt aan de omzetting tot een Europese norm in het kader van CEN/TC 343, WG3. Er is tot nu toe alleen ervaring met koolstofrijke brandstofmengsels. Deze ervaring wordt in de volgende paragraaf meer in detail beschreven.

Ervaring milde oxidatie-methode

De recovery van zuivere materialen na optimalisatie van de proefcondities is weergegeven in Tabel B.1.1. Hierin is te zien dat de recovery van de methode voor (recent) biogene organische stof circa 99% van de totale *organische stof* bedraagt. Daarentegen bedraagt de recovery in het geval van kunststoffen hooguit 1% is.

Tabel B.1.1. Aandeel biomassa (opgeloste organische stof) en niet-biomassa (niet opgeloste organische stof) na milde oxidatie [Tauw, 2002a]

Componenten	Biomassa (%)	Niet- Biomassa (%)	As (%)
Zuivere componenten			
Papier	81	0,2	18,8
Hout	99,5	0,2	0,3
Plastic folie	-0,6	100,7	-0,1
Harde plastics	0,7	99,1	0,2
Mengsels (1)			
Bio18/kunstst.80/as 2	18,4	79,4	2,2
Bio45/kunstst.50/as 5	44,9	49,7	5,4
Bio72/kunstst.20/as 8	71,1	20,6	8,3

(1) mengsels van biomassa (papier, hout) en kunststoffen. Waarden in massaprocenten organische stof uit biomassa, kunststoffen en as, berekend op basis van toegevoegde zuivere componenten

Met deze methode kan biomassa dus goed worden onderscheiden van kunststoffen. Dit geldt zowel bij onderzoek van zuivere componenten (papier, hout, kunststoffen) als mengsels hiervan.

In Tabel B.1.2 staan resultaten van duplo-bepalingen aan praktijkmonsters van RDF. Er zijn 10 verschillende monsters onderzocht. Uit Tabel B.1.2 blijkt dat de herhaalbaarheid van de methode goed is. De variatiecoëfficiënt van de duplo's bedraagt enkele procenten en is voor wat betreft de fracties biomassa en niet-biomassa vergelijkbaar met een bepaling als het gloeiverlies. Omdat de fracties berekend worden uit een verschil tussen twee gloeiverlies-bepalingen, zal de fout voor een belangrijk deel in deze bepalingen zijn oorsprong vinden.

Tabel B.1.2. Herhaalbaarheid selectieve oplosmethode n = 10, gebaseerd op duplo's.

Parameter	Gemiddelde alle duplo's	Standaard-deviatie duplo's	Variatiecoëfficiënt duplo's
Biomassa	49,7	1,02	2,1
Niet-biomassa	34,7	1,18	3,3
As	15,6	0,4	2,7

In Tabel B.1.3 zijn een aantal resultaten vermeld van bepalingen van de 'biomassa'-fractie in secundaire brandstoffen. Hierbij is het organische deel van de brandstof verdeeld in biomassa (oxideerbaar tijdens de proef) en niet-biomassa (residu na de proef). Het aandeel as is in deze tabel niet vermeld. Tabel B.1.3 laat zien dat met de methode in de regel organische stof van biologische oorsprong voor een zeer groot deel wordt bepaald. In de onderzochte praktijkmonsters van compost en diermeel bevinden zich kunststoffen (plastics), hetgeen de lagere recovery van deze monsters deels verklaard. Het is echter aannemelijk dat ook een klein deel van de biologische componenten zodanig resistent is dat het onder de toegepaste condities niet geoxideerd wordt. Voor de beoogde toepassing als methode voor de bepaling van de potentieel afbreekbare fractie is dit geen bezwaar. Organische stof met een biogene oorsprong zal weliswaar voor het grootste deel afbreekbaar zijn maar het is niet onrealistisch dat een klein deel van de biomassa op een termijn van bijvoorbeeld 100 jaar niet wordt afgebroken.

Tabel B.1.3. Resultaten selectieve oplosmethode voor verschillende praktijkmonsters

Monster	Biomassa (% van gloeiverlies)	Niet-biomassa (% van gloeiverlies)
Hout	99	1
Olijfpulp	98,1	1,9
Compost	90,7	9,3
Graszaad	97,4	2,6
Palmpitschilfers	96,8	3,2
Diermeel	86,1	13,9

BIJLAGE 2. GLOEIVERLIJES EN SELEKTIEVE KOOLSTOF BEPALINGEN

Tabel B.2.1. Gloeiverlies van de onderzochte monsters (NEN 5754; 16 uur, 550°C) in vergelijking tot de fracties organisch koolstof (OC), elementair koolstof (EC) en anorganisch koolstof (IC) zoals bepaald met TGA-MS. Alle percentages zijn gebaseerd op het totale gewichtsverlies na verhitting.

Monster	% gloeiverlies gem. ± s.d.*	% OC + EC TGA	% OC TGA	% EC TGA	% IC TGA
Bodem (BG soil)	7.2 ± 0.42	4.91 ± 0.66*	2.75 ± 0.47	2.15 ± 0.19	6.64 ± 0.19
Bodem (SO24)	6.75 ± 0.07	5.97	4.89	1.09	0.57
Havenslib Malburg (MALB)	9.95 ± 0.07	7.95	5.26	2.70	5.28
Rioolslib (SEW)	64.25 ± 0.07	60.20 ± 0.02*	36.29 ± 0.31	23.92 ± 0.30	2.34 ± 0.65
Compost (CW5)	29.05 ± 0.07	26.78**	15.09 ± 0.01	11.69 ± 0.23	2.34 ± 0.65
AVI bodemas	1.5 ± 0.00	1.53 ± 0.06*	0.90 ± 0.04	0.63 ± 0.02	0.28 ± 0.00
Zeefzand	9.15 ± 0.21	4.73	2.22	2.50	3.83
Teerh. Asfaltgranulaat (TAG)	7.5 ± 0.00	7.27 ± 0.06*	2.89 ± 0.13	4.39 ± 0.07	1.15 ± 0.02
ONF vers	60.1 ± 0.28	57.10	41.36	15.74	2.28
ONF Bioreactor (Biofs1)	30.1 ± 0.28	26.67	17.83	8.83	3.55
ONF Bioreactor (Biofs2)	17.8 ± 0.14	14.35	9.48	4.88	3.43
Equimix afvalstof mengsel	20.3 ± 0.28	17.92	9.72	8.20	2.82
Roet	99.9 ± 0.14	100.7	0.00	100.7	0.00

* duplo bepaling, ** triplo bepaling

Tabel B.2.2. Selectieve koolstofbepaling van de onderzochte monsters m.b.v. Carlo Erba (1600 °C) en Shimadzu Carbon Analyser met Solid Sample Module. De grijs gemarkeerde monsters bevatten een belangrijk aandeel anorganisch koolstof (TIC) en vertonen een relatief grote afwijking tussen totaal koolstof (TC) bepaald met Carlo Erba en met carbon-analyser. Alle percentages zijn gewichtspercentages koolstof.

Monster	% TC Carlo Erba	% TC C-Analyser*	% TOC C-Analyser*	% TIC C-Analyser*
Bodem (BG soil)	6.72	5.16 ± 0.20	3.45 ± 0.17	1.60 ± 0.04
Bodem (SO24)	3.39	3.03 ± 0.08	2.87 ± 0.04	0.16 ± 0.04
Havenslib Malburg (MALB)	5.52	3.87 ± 0.06	2.55 ± 0.07	1.33 ± 0.01
Rioolslib (SEW)	33.85	33.89 ± 0.13	33.73 ± 0.13	0.16 ± 0.00
Compost (CW5)	14.86	14.79 ± 0.13	13.96 ± 0.14	0.83 ± 0.01
AVI bodemas	0.98	0.91	0.66	0.25
Zeefzand	4.47	3.30 ± 0.12	2.06 ± 0.10	1.24 ± 0.03
Teerh. Asfaltgranulaat (TAG)	6.35	5.97 ± 0.11	5.76 ± 0.12	0.22 ± 0.01
ONF vers	28.74	29.40 ± 0.14	28.72 ± 0.15	0.68 ± 0.01
ONF Bioreactor (Biofs1)	18.61	16.74 ± 0.54	16.16 ± 0.55	0.58 ± 0.01
ONF Bioreactor (Biofs2)	9.87	9.28 ± 0.16	8.56 ± 0.09	0.72 ± 0.07
Equimix afvalstof mengsel	12.01	11.44 ± 0.19	10.50 ± 0.21	0.94 ± 0.02
Roet	95.61	96.12 ± 1.70	96.12 ± 1.70	0.00 ± 0.00

* duplo bepaling, m.u.v. AVI-bodemas (n = 1)

BIJLAGE 3. ONTWERP NORMTEKST “METHODE VOOR DE
BEPALING VAN HET REACTIEVE EN HET NIET-REACTIEVE DEEL
VAN DE ORGANISCHE STOF IN VASTE GROND- EN
STEENACHTIGE MATERIALEN EN IN AFVALSTOFFEN”

BIJLAGE 4. ONTWERP NORMTEKST “METHODE VOOR DE
BEPALING VAN POTENTIEEL EN ACTUEEL WATEROPLOSBAAR
KOOLSTOF IN VASTE GROND- EN STEENACHTIGE MATERIALEN
EN IN AFVALSTOFFEN”

