

Projectnummer: 872.568.01  
BAS-code: BO-05-002-010  
Projecttitel: Onderhoud protocollen bemonstering/analyse gebruik meststoffen  
  
Projectleider: R.J.B. Peters

Rapport 2009.014

december 2009

## **Inventarisatie en selectie van analysemethoden voor meststoffen**

R.J.B. Peters, H. Mol en J. Driessen

Business Units: Analyse & Ontwikkeling  
Cluster: Authenticiteit & Identiteit  
Dierbehandelingsmiddelen  
Bestrijdingsmiddelen & Contaminanten

**RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid**  
Wageningen University and Research centre  
Akkermaalsbos 2, 6708 WB Wageningen  
Postbus 230, 6700 AE Wageningen  
Tel 0317 480 256  
Fax 0317 417 717  
Internet [www.rikilt.wur.nl](http://www.rikilt.wur.nl)

**Copyright 2009, RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid.**

Het is de opdrachtgever toegestaan dit rapport integraal openbaar te maken en ter inzage te geven aan derden. Zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid is het niet toegestaan:

- a) *dit door RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid uitgebracht rapport gedeeltelijk te publiceren of op andere wijze gedeeltelijk openbaar te maken;*
- b) *dit door RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid uitgebracht rapport, c.q. de naam van het rapport of RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid, geheel of gedeeltelijk te doen gebruiken ten behoeve van het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin;*
- c) *de naam van RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid te gebruiken in andere zin dan als auteur van dit rapport.*

Het onderzoek beschreven in dit rapport is gefinancierd door het Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit (BO-05-002-010, "Onderhoud protocollen bemonstering en analyse van meststoffen").

**Verzendlijst:**

- Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit - Directie Kennis en Innovatie (LNV-DKI); P. Hotsma
- Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit - Directie Agroketens en Visserij (LNV-AKV); H. Bos
- Alterra - Wageningen UR; O. Schoumans
- Plant Science Group - Wageningen UR; H. ten Berge

Bij de totstandkoming van dit rapport is de grootst mogelijke zorgvuldigheid betracht. Tenzij vooraf schriftelijk anders overeengekomen aanvaardt RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid geen aansprakelijkheid voor schadeclaims die worden uitgebracht n.a.v. de inhoud van dit rapport.

## Samenvatting

Het verhandelen van meststoffen werd sinds 1977 gereguleerd door het op de Meststoffenwet 1947 gebaseerde Meststoffenbesluit 1977 met bijbehorende beschikkingen en regelingen. Deze werden op 1 januari 2008 overgeheveld naar het Uitvoeringsbesluit Meststoffenwet en de bijbehorende uitvoeringsregeling. Eén van de beschikkingen die ook overgeheveld werd is de Beschikking analysemethoden meststoffen. Deze bevat de aanwijzingen voor de te gebruiken analysemethoden bij analyse van monsters die zijn genomen in het kader van controle en handhaving van de regelgeving voor het verhandelen van meststoffen. De hiervoor te gebruiken analysemethoden staan nu in Bijlage Ac van de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet.

In dit rapport wordt een overzicht gegeven van de parameters die in meststoffen dienen te worden bepaald en de beschikbare en beschreven analysemethoden. Op basis van een aantal selectiecriteria heeft RIKILT aan LNV een voorstel gedaan voor analysemethoden voor monsters die zijn genomen in het kader van controle en handhaving van de regelgeving voor het verhandelen van meststoffen. Die voorstellen zijn door LNV overgenomen. RIKILT is verzocht te toetsen of ze in staat is de methoden toe te passen.

Voor de parameters die in meststoffen moeten worden bepaald geldt dat er niet één universeel toepasbare methode blijkt te zijn die geschikt is voor het hele brede scala aan producten die in het kader van de Meststoffenwet als meststof aangemerkt kunnen worden. Veelal moet voor een parameter daarom een keus uit twee of meer analysemethoden worden gemaakt, al naar gelang de aard van de meststof. Op basis van de algemene kennis van analysemethoden en (mest)stoffen zijn voor alle parameters wel methoden voorgesteld, maar hiervan moet alsnog vastgesteld worden of de voorgestelde methode toepasbaar is voor meststoffen. Vooral voor contaminanten zijn geen methoden voor meststoffen beschikbaar en is bij de keuze uitgeweken naar methoden die oorspronkelijk bedoeld zijn voor afval, biologisch afval of milieumatrices.

Voor de algemene parameters droge stof, organische stof en neutraliserende waarde zijn methoden beschikbaar voor meststoffen en/of soortgelijke matrices. Omdat deze methoden vrij algemeen zijn en de parameter niet bijzonder specifiek, zijn ze naar verwachting bruikbaar voor de verschillende meststoffen. De methode voor neutraliserende waarde is operationeel gemaakt en getest. Ze levert reproduceerbare resultaten, echter zonder dat de juistheid bekend is vanwege het ontbreken van referentiematerialen voor deze matrix.

Bij de methoden voor primaire nutriënten blijkt nauwelijks of geen informatie beschikbaar te zijn over methodische kenmerken als bepaalbaarheidsgrens, juistheid, lineariteit, robuustheid, selectiviteit en specificiteit. Deze gegevens zullen daarom door onderzoek verzameld moeten worden. Voor totaalstikstof zijn twee methoden operationeel gemaakt en getest op vier meststoffen. Hoewel geen uitspraak kan worden gedaan over de juistheid blijken beide methoden vergelijkbare en goed reproduceerbare gehalten te produceren.

Er heeft geen inventarisatie en selectie plaats gevonden voor secundaire en micro nutriënten, omdat daarvoor voorlopig de analysemethoden vermeld in Verordening (EG) nr. 2003/2003 worden aangehouden.

Voor de metalen cadmium, chroom, koper, kwik, nikkel, lood, zink en arseen zijn relatief veel ISO, EN en NEN methoden beschikbaar. Hoewel deze methoden niet specifiek bedoeld zijn voor meststoffen, zijn ze wel toepasbaar voor een breed scala van andere matrices zoals diverse milieumatrices, slib en bouwstoffen. Het inventarisatieonderzoek heeft geleid tot een aantal voorgestelde methoden die niet zijn getest op operationaliteit, omdat de voorgestelde analysemethoden in grote lijnen operationeel zijn. Validatie voor meststoffen is echter nog wel noodzakelijk.

Voor de organische micro's dioxine, PCB, OCB, PAK en minerale olie zijn methoden geselecteerd die toepasbaar zijn voor diverse matrices waaronder slib, biologisch afval en bouwstoffen, maar niet specifiek voor meststoffen. Hoewel de verwachting is dat deze methoden kunnen voldoen voor meerdere meststofmatrices, is er geen of slechts beperkt informatie beschikbaar over de prestatiekenmerken voor die soort matrices. Op basis van de beschikbare informatie lijkt het mogelijk de opwerking voor meerdere groepen parameters te combineren. Deze gecombineerde methoden (combinatie dioxine/PCB en OCB/PAK/MO) zijn operationeel gemaakt en getest door de analyse van 12 monsters meststoffen. Daarbij zijn uitsluitend lage gehalten organische micro's aangetroffen. Belangrijker is dat er nagenoeg geen matrix interferenties zijn waargenomen, zodat geconcludeerd kan worden dat de methoden voldoende selectief zijn voor de onderzochte meststoffen. Een uitzondering hierop vormt minerale olie. Deze werd in alle monsters aangetroffen, waarschijnlijk doordat de geselecteerde methode onvoldoende selectief is.

# Inhoudsopgave

<b>Samenvatting .....</b>	<b>3</b>
<b>1 Inleiding .....</b>	<b>7</b>
<b>2 Meststoffen en parameters .....</b>	<b>8</b>
<b>3 Selectiecriteria .....</b>	<b>10</b>
<b>4 Voorgestelde analysemethoden .....</b>	<b>11</b>
4.1 Groep 1: droge stof, organische stof en neutraliserende waarde .....	11
4.1.1 Droge stof.....	11
4.1.2 Organische stof.....	11
4.1.3 Neutraliserende waarde .....	11
4.2 Groep 2: primaire nutriënten .....	12
4.2.1 Stikstof .....	12
4.2.2 Fosfor .....	12
4.2.3 Kalium.....	13
4.3 Groep 3: secundaire nutriënten.....	13
4.4 Groep 4: micro nutriënten.....	13
4.5 Groep 5: zware metalen en arseen.....	13
4.6 Groep 6: organische micro's.....	16
<b>5 Operationeel maken voorgestelde analysemethoden en resultaten van een aantal testmonsters .....</b>	<b>17</b>
5.1 Monsters meststoffen.....	17
5.2 Groep 1: Neutraliserende waarde .....	18
5.3 Groep 2: Primaire nutriënten; totaal stikstof .....	19
5.4 Groep 6: Organische micro's.....	20
<b>6 Conclusies.....</b>	<b>29</b>
<b>Annex I Beschrijving beoordeelde normen .....</b>	<b>31</b>
Annex I.I Vocht / Droge stof .....	31
Annex I.II Organische stof.....	33
Annex I.III Neutraliserende waarde .....	34
Annex I.IV Stikstof .....	35
Annex I.V Fosfaat .....	37
Annex I.VI Kali.....	39
Annex I.VII Zware metalen (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) en arseen (As) .....	40
Annex I.VII.I Anorganische meststoffen .....	40
Annex I.VII.II Organische meststoffen .....	40
Annex I.VII.III Selectie van gestandaardiseerde analysemethoden .....	42
Annex I.VIII Organische micro's.....	48
Annex I.VIII.I Dioxines.....	49

	Annex I.VIII.II Polychloorbifenylen en organochloor bestrijdingsmiddelen.....	52
	Annex I.VIII.III Polycyclische aromatische koolwaterstoffen .....	57
	Annex I.VIII.IV Minerale olie.....	61
Annex II	Overzicht prestatiekenmerken van methoden.....	66
Annex II.I	Overzicht gestandaardiseerde analysemethoden voor zware metalen en arseen (ISO, EN, NEN normen) .....	66
Annex II.II	Prestatiekenmerken van methoden voor bepaling van zware metalen en arseen in meststofmatrices .....	68
Annex II.III	Prestatiekenmerken van methoden voor bepaling van organische micro's.....	70

# 1 Inleiding

Het verhandelen van meststoffen wordt sinds 1977 gereguleerd door het op de Meststoffenwet 1947 gebaseerde Meststoffenbesluit 1977 met bijbehorende beschikkingen en regelingen. Deze werden in het najaar van 2007 overgeheveld naar het Uitvoeringsbesluit Meststoffenwet en de bijbehorende uitvoeringsregeling. Eén van de beschikkingen die ook overgeheveld moet worden is de Beschikking analysemethoden meststoffen. Deze bevat de aanwijzingen voor de te gebruiken analysemethoden bij analyse van monsters die zijn genomen in het kader van controle en handhaving van de regelgeving voor het verhandelen van meststoffen. De te gebruiken analysemethoden voor controle van de zogenaamde EG-meststoffen staan sinds 2003 in Verordening (EG) nr. 2003/2003 betreffende meststoffen. Voor de overige meststoffen zullen deze worden opgenomen in een bijlage bij de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet.

In dit rapport wordt een overzicht gegeven van de beschikbare beschreven analysemethoden en op basis van een aantal selectiecriteria wordt een voorstel gedaan voor de in de Uitvoeringsregeling op te nemen (verwijzingen naar) analysemethoden voor analyse van monsters die zijn genomen in het kader van controle en handhaving van de regelgeving voor het verhandelen van meststoffen. Hoewel een aantal van de voorgestelde methoden oorspronkelijk bedoeld zijn voor meststoffen is dat niet voor alle voorgestelde methoden het geval. Een aantal van de methoden zijn daarom operationeel gemaakt voor de toepassing meststoffen. Het operationeel maken is nog niet volledig en aansluitend zal voor de meeste methoden nog een validatie moeten worden uitgevoerd om de prestatiekenmerken van de methoden bij toepassing voor meststoffen vast te stellen.

Deze versie van het rapport beperkt zich tot het overzicht van de voorgestelde methoden voor het meten van gehalten aan droge stof/vocht, organische stof, neutraliserende waarde, de primaire nutriënten stikstof, fosfaat en kali, de zware metalen cadmium, chroom, koper, kwik, nikkel, lood, zink en arseen, en de organische microverontreinigingen dioxines, HCH's, drin's, DDT's, PAK's, PCB's en minerale olie. De methoden voor de secundaire nutriënten calcium, magnesium, zwavel, natrium zijn nog niet geïnventariseerd. Tevens zijn de resultaten opgenomen van het operationeel maken van een aantal van de ze methoden (voornamelijk voor de organische micro's) en de resultaten van analyses van een beperkt aantal meststoffen met de ze methodes.

## 2 Meststoffen en parameters

De nieuwe regelgeving onderscheidt de volgende groepen meststoffen:

- 1) Anorganische meststoffen
  - a. EG-meststoffen
  - b. Overige anorganische meststoffen
  - c. Kalkmeststoffen
  
- 2) Organische meststoffen
  - a. Dierlijke meststoffen
  - b. Compost
  - c. Zuiveringsslib
  - d. Kalkmeststoffen
  - e. Overige organische meststoffen

Daarnaast zijn er nog lijsten van:

- stoffen die bij de productie van meststoffen kunnen worden gebruikt;
- eindproducten van bewerkingsprocedures die als meststof kunnen worden verhandeld.

Binnen een categorie meststoffen vallen een groot aantal matrices. Tabel 1 bevat voor de beide categorieën “overige” voorbeelden van producten die elk een typische subgroep meststoffen representeren. Dit overzicht is gebaseerd op gegevens uit bemonsteringvoorschriften voor meststoffen. Omdat de (mest)stof geheel of gedeeltelijk kan bestaan uit een stof die doorgaans wordt aangemerkt als levensmiddel, diervoeder of afvalstof, kan het wenselijk zijn om aansluiting te zoeken bij de analysemethoden voor deze groepen stoffen, zodat een analyseresultaat voor controle op de eisen aan meststoffen ook gebruikt kan worden voor de controle op eisen aan levensmiddelen, diervoeders of afvalstoffen, en omgekeerd. Parameters die gemeten moeten kunnen worden zijn:

1. vocht/droge stof, organische stof en neutraliserende waarde (kalkmeststoffen).
2. primaire nutriënten: stikstof, fosfaat en kali.
3. secundaire nutriënten: calcium, magnesium, zwavel en natrium.
4. micro nutriënten: boor, kobalt, koper, ijzer, mangaan, molybdeen, zink
5. zware metalen: cadmium, chroom, koper, kwik, nikkel, lood, zink en arseen.
6. organische micro's: dioxines, HCH's, drin's, DDT, PAK's, PCB's en minerale olie.

In de hoofdstuk 4 wordt een overzicht gegeven van de voorgestelde methoden voor deze parameters. Annex 1 geeft een overzicht van de ons bekende analysemethoden voor deze parameters in meststoffen. De analysemethoden voor de parameters in groep 3 en 4 zijn voorlopig de methoden die zijn vermeld in Verordening (EG) nr. 2003/2003.



Tabel 1. Omschrijving en voorbeelden meststoffen.

Meststof		Omschrijving/voorbeelden	Opmerking	
Anorganisch	EG-meststoffen	Vnl. kunstmest	Buiten scope	
	Overige	Kencica-achtig of vliegass (s) Kalkmeststof, afvalkalk (s) Kalkslib uit drinkwaterbereiding (l)		
Organisch	Compost		Regeling BOOM	
	Zuiveringsslib		Regeling BOOM	
	Dierlijke mest		Uitvoeringsregeling MW	
	Overige	Guano (s)		
		Aroma residu (s)		
		Bermmaaisel (s)		
		Cacaodoppen (s)		
		Digestaat (s)		
		Natukali (l)		
		Papierpulp (l)		
		PPL (l)		
		Schuimaarde (l en s)		
		Stoomschillen (l)		
		Tarwegistconcentraat (s)		
Veenproduct (s)				
Grond (s)				

(s) = vaste matrix, (l) = vloeibare matrix

Een toelichting of omschrijving door voorbeelden van bepaalde matrices in tabel 1 is als volgt:

- Kencica: Kalkmeststof met primaire nutriënten; restproduct cementpoeder productie.  
 Guano: Fosfaatmeststof; vnl. gedroogde uitwerpselen van vogels.  
 Aroma residu: Restproduct uit bereiding van aroma (als Maggi) uit plantaardige stoffen.  
 Digestaat: Veelal nat restproduct dat overblijft na vergisting van biomassa. In essentie bestaat het product uit organische stof (waarvan een deel slecht afbreekbaar is) en anorganische stof.  
 Natukali: Restproduct uit penicilline bereiding.  
 PPL: Potato protein liquor, een reststroom uit aardappelverwerkende industrie.  
 Schuimaarde: Kalkmeststof; restproduct uit suikerindustrie (bevat 10-15% organische stof).  
 Stoomschillen: Schillen van met stoom geschilde aardappelen of wortelen.  
 Tarwegistconcentraat: Restproduct uit fermentatie van tarwezetmeel tot alcohol.

### 3 Selectiecriteria

Er zijn vier criteria geformuleerd voor de selectie van voorschriften voor voorbehandeling en analyse van monsters meststoffen en afval- of reststoffen met een beoogd gebruik als meststof.

1. De methode is geschikt voor het doel waarvoor ze wordt toegepast.
2. De methode is juist, lineair, robuust, selectief en specifiek.
3. De methode geeft prestatiekenmerken (bv. herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid).
4. De methode geeft de bepaalbaarheidsgrenzen. Voor N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en K<sub>2</sub>O dient die grens belangrijk kleiner te zijn dan 5% (w/w) van de droge stof in overige anorganische meststoffen, 0,5% (w/w) in vaste overige organische meststoffen en 0,5% (w/w) van de droge stof in vloeibare overige organische meststoffen.

De ons bekende methoden zijn op deze aspecten beoordeeld. Annex 2 geeft een overzicht van de prestatiekenmerken en overige parameters die van de methoden bekend zijn.

## 4 Voorgestelde analysemethoden

Voor elk van de onderzochte parameters geldt dat er niet één methode gevonden is die geschikt blijkt te zijn voor het hele brede scala aan producten die in het kader van de Meststoffenwet als meststof aangemerkt kunnen worden. Veelal moet voor een parameter een keus worden gemaakt uit twee of meerdere analysemethoden, al naar gelang de aard van de meststof. Bijvoorbeeld vanwege anorganisch of organisch; kalkhoudend of niet-kalkhoudend, vloeibaar of vast, etc. Elke analysemethode heeft een bepaald toepassingsgebied. Soms wordt op basis van kennis van analysemethoden en (mest)stoffen wel een methode voorgesteld, maar moet alsnog vastgesteld worden of de voorgestelde methode inderdaad toepasbaar is en soms ook nog operationeel gemaakt. In andere gevallen zijn geen methoden voor meststoffen beschikbaar en wordt uitgeweken naar methoden die oorspronkelijk bedoeld zijn voor afval, biologisch afval of milieumatrices.

### 4.1 Groep 1: droge stof, organische stof en neutraliserende waarde

#### 4.1.1 Droge stof

- **ISO 12049:** "Solid fertilizers and liming materials - Determination of moisture content - Gravimetric method by drying under reduced pressure". Beschrijving: Principe conventioneel d.m.v. vacuümdroogstoof. Niet geschikt voor meststoffen die bepaalde Ca- en Mg- verbindingen bevatten, kunnen vervloeien of water kunnen absorberen
- **EN 13466-1:** "Fertilizers - Determination of water content - (Karl Fisher methods) – Part 1: Methanol as extracting medium". Beschrijving: Principe conventioneel d.m.v. titratie. Geschikt voor alle vaste meststoffen die maximaal 50% vocht bevatten.
- **NEN-EN 14346:** "Karakterisering van afval - Berekening van het droge-stof gehalte door bepaling van de droogrest of het watergehalte". Beschrijving: Principe conventioneel d.m.v. droogstoof (A) en titratie (B). Niet getest voor al erkende meststoffen.

#### 4.1.2 Organische stof

- **NEN-EN 12879:** "Characterisation of sludges - Determination of the loss on ignition of dry mass". Beschrijving: Principe conventioneel d.m.v. verassing. Alleen getest voor "sludges" en "sludge products". Geen informatie over landbouwkundige waarde van de organische stof.
- **NEN 5754:** "Bodem - Bepaling van het gehalte aan organische stof op massabasis in grond en waterbodem volgens de gloeiverliesmethode". Beschrijving: Principe conventioneel d.m.v. verassing. Alleen getest voor grond en waterbodem. Geen informatie over landbouwkundige waarde van de organische stof

#### 4.1.3 Neutraliserende waarde

- **NEN-EN 12945:** "Liming materials - Determination of neutralizing value - Titrimetric methods". Beschrijving: Geschikt voor de meeste kalkmeststoffen. Niet geschikt voor kalkmeststoffen met meer dan 3% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## 4.2 Groep 2: primaire nutriënten

Bij geen van de gevonden methoden voor primaire nutriënten (NPK) blijkt informatie beschikbaar te zijn over methodische kenmerken als juistheid, lineariteit, robuustheid, selectiviteit en specificiteit. Ook over de bepaalbaarheidsgrens zijn geen gegevens gevonden. Deze dienen dus alsnog door onderzoek verzameld te worden om in geschillen over het analyseresultaat helderheid te kunnen verschaffen over de meetonzekerheid van de methode.

### 4.2.1 Stikstof

- **Methode 2.6.1. EG-verordening 2003/2003:** "Bepaling van de gehalten aan stikstof in meststoffen die nitraatstikstof, ammoniumstikstof, ureumstikstof en cyaanamidestikstof bevatten". Beschrijving: Principe conventioneel. Geen prestatiekenmerken gegeven. Geschikt voor EG-meststoffen.
- **methode 2.6.2. EG-verordening 2003/2003:** "Bepaling van de gehalten aan stikstof in meststoffen die uitsluitend nitraatstikstof, ammoniumstikstof en ureumstikstof bevatten". Beschrijving: Principe conventioneel. Geen prestatiekenmerken gegeven. Geschikt voor EG-meststoffen.
- **EN-13654-2:** "Soil improvers and growing media – Determination of nitrogen – Part 2: Dumas method". Beschrijving: Principe Dumas. Methode getest voor gehalten van 0,9 tot 3% N. Methode niet geschikt voor kalkmeststoffen en niet voor producten met meer dan 500 mg ammoniumstikstof per liter.
- **ISO 13878:** "Soil quality – Determination of total nitrogen content by dry combustion (elemental analysis)". Beschrijving: Principe Dumas **Fout! Bladwijzer niet gedefinieerd.** Methode getest voor gehalten van 0,14 tot 1,1% N in de droge stof.
- **ISO 5315:** "Fertilizers - Determination of total nitrogen - Titrimetric method after distillation". Beschrijving: Principe conventioneel. Niet geschikt voor meststoffen met meer dan 7% organische stof (met behoud van prestatiekenmerken) en niet voor meststoffen met "lage" stikstof gehalten aan stikstof.
- **Methode 3.5.2.7 VD-LUFA:** "Methodenbuch II.1 Düngemitteluntersuchung, 1995 Bestimmung von Gesamt-Stickstoff". Beschrijving: Principe Dumas\*. Methode getest voor gehalten boven 5% N. Onderzoek nodig voor gehalten tot 5 % N.
- **Methode 3.1.1 VD-LUFA:** "Methodenbuch II.2 Sekundärrohstoffdünger, 2000 Bestimmung von Gesamt-Stickstoff". Beschrijving: methode gelijk aan hierboven genoemde VD-LUFA-methode\*.

### 4.2.2 Fosfor

- **Methode 3.1.1 EG-Verordening 2003/2003:** "Extractie van fosfor oplosbaar in mineraal zuur en methode 3.2. Bepaling van fosfor in extracten (Gravimetrische methode met chinolinefosfomolybdaat)". Beschrijving: Principe conventioneel. Prestatiekenmerken bekend uit CEN-ringtest voor nivo's 15% en 45-50% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Geschikt voor EG-meststoffen.
- **NEN-EN 13346:** "Characterisation of sludges - Determination of trace elements and phosphorus - Aqua regia extraction methods". Beschrijving: Principe ICP-OES; methode getest voor specifieke groep van meststoffen op laag nivo (10-20 mg P/kg). Onderzoek nodig voor andere meststoffen dan zuiveringsslib.

---

\* Voor deze methoden is relatief kostbare Dumas-apparatuur noodzakelijk.

- **ISO 7497 + ISO 6589:** "Fertilizers- Extraction of phosphates soluble in mineral acids + Fertilizers - Determination of phosphorus content - Quinoline phosphomolybdate gravimetric method". Beschrijving: Principe conventioneel. Geschikt voor minerale meststoffen met slechts weinig organische stof.
- **Methode 4.1.1.2 VD-LUFA:** "Methodenbuch II.1: Düngemitteluntersuchung, 1995; Bestimmung des mineralsäurelöslichen Phosphats". Beschrijving: Principe conventioneel. Geschikt voor minerale meststoffen met organische stof. Voor minerale meststoffen met ten hoogste een geringe hoeveelheid organische stof dient methode 4.1.1.1 VD-LUFA te worden gevolgd (echter geen prestatiekenmerken gegeven). ICP-OES apparatuur noodzakelijk (kostbaar).

#### 4.2.3 Kalium

- **Methode 4.1 EG-verordening 2003/2003:** "Bepaling van het gehalte aan in water oplosbaar kalium". Beschrijving: Principe conventioneel. Prestatiekenmerken bekend uit CEN-ringtest voor niveaus 8% en 25% K<sub>2</sub>O. Geschikt voor EG-meststoffen.
- **ISO 5317 resp. ISO 7407 + ISO 5310:** "Fertilizers - Determination of water-soluble potassium content - Preparation of the test solution. resp.: Fertilizers - Determination of acid-soluble potassium content - Preparation of the test solution, in combination with: Fertilizers - Determination of potassium content - Titrimetric method". Beschrijving: Principe conventioneel. Geschikt voor meststoffen die ook organische stof bevatten. Groot bereik, maar twijfelachtig of dat voldoende laag is.
- **NEN-EN 13657:** "Characterization of waste - Digestion for subsequent determination of aqua regia soluble portion of elements". Beschrijving: Principe ICP-OES; alleen getest voor enkele afvalstoffen. Meetniveau vermoedelijk voldoende laag. ICP-OES apparatuur noodzakelijk (kostbaar).

### 4.3 Groep 3: secundaire nutriënten

De analysemethoden voor de elementen in groep 3 zijn voorlopig de methoden die voor deze vermeld staan in Verordening (EG) nr. 2003/2003.

### 4.4 Groep 4: micro nutriënten

De analysemethoden voor de elementen in groep 4 zijn voorlopig de methoden die voor deze vermeld staan in Verordening (EG) nr. 2003/2003.

### 4.5 Groep 5: zware metalen en arseen

Het onderzoek naar analysemethoden beperkte zich tot de volgende elementen: cadmium (Cd), Chroom (Cr) (totaal chroom, geen specifieke analyse van Cr VI), koper (Cu), kwik (Hg), nikkel (Ni), lood (Pb), zink (Zn) en arseen (As). Omdat er relatief veel ISO, EN en NEN methoden beschikbaar zijn voor element analyse, en EPA, ASTM, DIN en SS normen weinig bleken toe te voegen, zijn deze

laatste voor wat betreft geschiktheid voor analyse van meststoffen buiten beschouwing gelaten. Wel is onderscheid gemaakt tussen methoden voor anorganische en organische meststoffen. Het onderzoek heeft geleid tot een aantal voorgestelde methoden die zijn samengevat in onderstaande Tabel 2.

Tabel 2. Normen en omschrijving daarvan voor de bepaling van zware metalen incl. arseen.

Element	Methode	Opmerkingen
Ontsluiting / Extractie As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn	NEN 6961: 2005 Milieu - Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur (koningswater) voor de bepaling van geselecteerde elementen in water, waterbodem, slib, slibhoudend water, luchtstof, grond en bouwstoffen	Let op expliciete opmerkingen in deze norm m.b.t. monsters met hoog gehalte aan organische stof
Instrumentele analyse As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	NEN 6964:2005 Milieu - Analyse van geselecteerde elementen in water, eluaten en destruatens - Atomaire absorptiespectrometrie met grafietoventechniek	De gevoeligheid (LOQ) kan ontoereikend zijn voor bepaalde elementen in meststoffen die in grote hoeveelheden (kg/ha/jr) worden gebruikt
	NEN 6966:2005 Milieu –Analyse van geselecteerde elementen in water, eluaten en destruatens – Atomaire emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma	
	NEN 6965:2005 Milieu - Analyse van geselecteerde elementen in water, eluaten en destruatens - Atomaire-absorptiespectrometrie met vlamtechniek	De gevoeligheid (LOQ) kan ontoereikend zijn voor bepaalde elementen in meststoffen die in grote hoeveelheden (kg/ha/jr) worden gebruikt
	NEN-EN-ISO 17294-2:2004 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: determination of 62 elements	Mogelijk beperkt geschikt voor meststofmatrices. Geen prestatiekenmerken beschikbaar voor meststofmatrices.
Hg	NEN-ISO 16772:2004 Bodem - Bepaling van het gehalte aan kwik in koningswater bodemextracten met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie met koude damp of atomaire fluorescentiespectrometrie met koude damp	

## 4.6 Groep 6: organische micro's

De organische parameters die in meststoffen gemeten moeten worden zijn:

- Dioxines, PCDD/F
- Organochloor bestrijdingsmiddelen, OCB's (bevattende HCH's, drin's en DDT)
- Polychloorbifenylen, PCB's
- Polycyclische aromatische koolwaterstoffen, PAK's
- Minerale olie, MO

Er zijn geen methoden aangetroffen die specifiek voor meststoffen zijn bedoeld, dus ook geen geschikte genormeerde methoden. Wel zijn voor de meeste parameters methoden aangetroffen die geschikt zijn voor één of meerdere meststofcategorieën. Hoewel de verwachting is dat sommige bestaande methoden zullen voldoen voor meerdere meststofmatrices, is er geen of slechts beperkt informatie beschikbaar over de prestatiekenmerken. De prestatiekenmerken van de voorgestelde methode dienen dan ook alsnog te worden bepaald. Omdat meststoffen bestaan uit een brede range van materialen ligt het voor de hand aan te sluiten bij methoden die juist bedoeld zijn voor een grotere verscheidenheid aan matrices, zogenaamde "multi-methoden". Voorgaande afweging en de uitgebreide gegevens in Annexen 1 en 2 hebben geleid tot de voorgestelde methoden voor de bepaling van organische parameters in meststoffen in Tabel 3.

Tabel 3. Voorgestelde methoden voor de bepaling van organische micro's in meststoffen.

Parameter	Voorstel methode (zie onderstaande paragrafen voor verduidelijking)
Dioxines	BT/TF151 WI CSS99045 (2007), "Soils, sludges and treated biowaste Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass spectrometry (GC/HRMS)"
PCB/OCB	BT/TF 151 WI CSS99016 (2007), "Soils, sludges and treated bio-waste – Determination of polychlorinated biphenyls – Method by GC-MS and GC-ECD"; met een uitbreiding voor OCB's op basis van NEN 6970, -6972 en -6980  of  NEN 6980: 2006, "Bodem - Kwantitatieve bepaling van het gehalte van Organochloor Bestrijdingsmiddelen (OCB), polychloorbifenylen (PCB) en matig-vluchtige chloorbenzenen met gaschromatografie" in combinatie met, NEN 6970: 2006, "Koepelnorm voor bepaling van organische componenten in grond, waterbodem en bouwstof(grond)"
PAK	BT/TF151 WI CSS99015 (2007), "Soils, sludges and treated bio-waste – Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Method by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC)".
Minerale olie	NEN 6970: 2006, "Koepelnorm voor bepaling van organische componenten in grond, waterbodem en bouwstof(grond)" in combinatie met, NEN-6978: 2006, "Bodem - Kwantitatieve bepaling van het gehalte aan minerale olie met gaschromatografie".



## 5 Operationeel maken voorgestelde analysemethoden en resultaten van een aantal testmonsters

De in hoofdstuk 4 voorgestelde methoden zijn meestal van toepassing op andere matrices dan meststoffen. Daarom is het noodzakelijk de methoden eerst operationeel te maken en de bruikbaarheid ervan vast te stellen. Hiervoor zijn verschillende monsters meststoffen verzameld, is een aantal methoden operationeel gemaakt, en is deze operationaliteit en selectiviteit getest door een aantal relevante meststoffen monsters te analyseren. De monsters, geoperationaliseerde methoden, ervaringen daarmee en de analyseresultaten zijn vermeld in de volgende paragrafen.

### 5.1 Monsters meststoffen

Gedurende het onderzoek zijn een aantal monsters meststoffen gebruikt, deze zijn vermeld in Tabel 4. Zoals duidelijk mag zijn, zijn alleen relevante monster voor een bepaalde parameter onderzocht. In 2008 zijn alleen de parameters neutraliserende waarde, totaal stikstof en organische micro's onderzocht.

Tabel 4. Overzicht monster meststoffen die gebruikt zijn in dit onderzoek.

Omschrijving monsters			Analytische bepalingen								
RIKILT-code 200-	type product	matrix	neutraliserende waarde	stikstof	micro-ORG	fosfor (niet bepaald)	kalium (niet bepaald)	calcium (niet bepaald)	magnesium (niet bepaald)	zwavel (niet bepaald)	natrium (niet bepaald)
222140	AZ-kalk	droog	ja		ja			ja			
222141	beendermeel	droog		ja	ja	ja					
222142	vinassekali	droog		ja	ja		ja			ja	
222143	coniferenmest	droog		ja	ja	ja	ja				
222144	bloedmeel	droog		ja	ja						
222145	Maerlkalk	droog	ja		ja			ja			
222146	cacaodoppen	droog			ja						
222147	koolzure magnesiakalk	droog	ja		ja			ja			
222148	calcium-granulaat	droog	ja		ja			ja			
222759	schuimaarde	vloeib			ja			ja			
222760	melasse	vloeib			ja						
224211	aromaresidu	vloeib			ja						

## 5.2 Groep 1: Neutraliserende waarde

Voor de bepaling van de neutraliserende waarde in meststoffen is Draft prEN 12945 voorgesteld en toegepast op vier van de meststoffen in Tabel 4. Het voorschrift beschrijft twee varianten, methode A en methode B. De vier monsters in tabel zijn door twee analisten in duplo geanalyseerd met methode A nadat de monsters zijn gemalen tot een deeltjesgrootte <0.5 mm. De resultaten van de analyses zijn vermeld in Tabel 5.

Tabel 5. *Vergelijking van twee methoden (A en B) voor de bepaling van de neutraliserende waarde.*

Omschrijving monsters			Analytische bepalingen					
RIKILT-code 200-	type product	matrix	analist 1		analist 2		gemiddelde en relatieve standaard deviatie	declaratie op verpakking
222140	AZ-kalk	droog	52.57	52.55	52.21	52.16	52.30 ±0.17	50
222145	Maerlkalk	droog	42.09	42.25	41.87	41.80	42.00 ±0.21	45
222147	koolzure magnesiakalk	droog	50.13	50.06	50.06	50.09	50.09 ±0.03	n.b.
222148	calcium- granulaat	droog	51.59	51.58	51.56	51.37	51.53 ±0.10	n.b.

De gevonden waarden komen redelijk overeen met de declaratie. Omdat er geen gegevens zijn over de onzekerheid in de declaratie kan geen uitspraak worden gedaan over de juistheid van de resultaten. Wel is duidelijk dat de reproduceerbaarheid van de resultaten goed is, in alle gevallen is de relatieve standaard deviatie <0.5%.

Bij het operationeel maken van de methode bleek dat voor methode A wordt vermeld dat deze niet van toepassing is op “silicate liming materials” en dat methode B niet van toepassing is op “calcinated and slaked products of carbonate origin”. Tevens werd vermeld dat beide methoden niet van toepassing zijn op kalkmeststoffen met meer dan 3% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Omdat de identiteit van een kalkmeststof en informatie over de hoeveelheid fosfaat vaak niet worden gegeven is een verantwoorde keuze tussen beide methoden vaak niet mogelijk. Verder bleek dat de formule die in Draft prEN 12945 wordt vermeld onjuist is; bij toepassing van methode A geldt dat “A” in de formule is 1, “f” is overbodig en voor M<sub>1</sub> en M<sub>2</sub> moet de vastgestelde molariteit worden ingevuld.

### 5.3 Groep 2: Primaire nutriënten; totaal stikstof

Voor het gehalte totaal stikstof is op grond van de vergelijking van literatuur gegevens en de toepasbare matrices, de CSS 99020 (Dumas) methode als de meest interessante optie voor meststoffen naar voren geschoven. Het zondermeer toepassen van de CSS 99020 is voor veel laboratoria echter geen optie omdat dat verschillende procedurele en ook apparatuurtechnische aanpassingen zal vragen. Ten opzichte van matrix specifieke methoden zijn er ook nog andere kanttekeningen te plaatsen. Zo schrijft de CSS99020 malen tot <2 mm voor terwijl betwijfeld wordt of dit bij vezelige materialen wel voldoende is om alle stikstof te ontsluiten. Door de grotere deeltjes neemt de homogeniteit van het analysemonster af terwijl dat in veel gevallen niet gecompenseerd kan worden door een groter analysemonster te nemen omdat dat aan een apparatuurtechnisch maximum is gebonden. Niet alle molens blijken geschikt voor het verkleinen van (vezelige) organische bestanddelen terwijl de CSS 99020 geen molen voorschrijft. Bij het drogen van organisch materiaal schrijft de CSS 99020 een temperatuur van 40°C voor terwijl andere methoden veelal een hogere temperatuur voorschrijven. Drogen duurt dan niet alleen langer maar kan ook tot verschillen leiden doordat de droogtemperatuur van invloed kan zijn op de gehalten ammonium- en nitraatstikstof.

Samenvattend lijkt de CSS 99020 een aantal aspecten in de voorbehandeling open te laten die als gevolg kunnen hebben dat de resultaten afwijken van de resultaten verkregen met andere methoden. De toepassing van de instrumentele bepaling zelf, de Dumas methode lijkt op zich niet bezwaarlijk maar betekent wel dat sommige laboratoria hiervoor relatief dure apparatuur zullen moeten aanschaffen. Om die reden zijn in dit onderzoek twee alternatieven, de ISO 5315 en de BNL-N-1 met elkaar vergeleken. Vergelijken van verschillende methoden geeft bovendien meer zekerheid m.b.t. de juistheid van het resultaat als er geen referentiewaarde beschikbaar is. De monsters zijn voorafgaand aan de bepaling gemalen tot <1 mm, in overeenstemming met de BNL-N-1 methode. De resultaten zijn vermeld in Tabel 6.

Tabel 6. *Vergelijking van twee methoden voor de bepaling van het gehalte stikstof.*

Omschrijving monsters			Analytische bepalingen					
RIKILT-code 200-	type product	matrix	analist 1		analist 2		gemiddelde en relatieve standaard deviatie	declaratie op verpakking
<b>Methode ISO 5315</b>								
222141	beendermeel	droog	6.51	6.50	6.38	6.40	6.45 ±0.07	5
222142	vinassekali	droog	1.47	1.48	1.45	1.47	1.47 ±0.01	2
222143	coniferen mest	droog	7.67	7.68	7.52	7.58	7.61 ±0.08	9
222144	bloedmeel	droog	11.39	11.37	11.08	11.07	11.23 ±0.18	13

Omschrijving monsters			Analytische bepalingen					
RIKILT-code 200-	type product	matrix	analist 1		analist 2		gemiddelde en relatieve standaard deviatie	declaratie op verpakking
<b>Methode BNL-N-1</b>								
222141	beendermeel	droog	6.47	6.50	6.51	6.48	6.49 ±0.02	5
222142	vinassekali	droog	1.46	1.46	1.47	1.47	1.47 ±0.01	2
222143	coniferen mest	droog	7.69	7.70	7.67	7.69	7.69 ±0.01	9
222144	bloedmeel	droog	11.42	11.39	11.43	11.39	11.41 ±0.02	13

Uit de resultaten blijkt dat beide methoden identieke resultaten geven, dat wil zeggen dat de gemiddelde binnen 3 keer de standaard deviatie aan elkaar gelijk zijn en dat er dus geen sprake is van significante verschillen. Er zijn wel verschillen t.o.v. de declaratie, maar de herkomst en onzekerheid van de laatste is onbekend zodat hier niets met zekerheid over te zeggen valt. Wat verder opvalt, is dat de reproduceerbaarheid van de BNL-N-1 methode in alle vier monsters consequent beter is dan die van de ISO 5315 methode. Terwijl ISO 5315 vermeldt dat het monster maximaal 7% organische stof mag bevatten stelt BNL-N-1 deze eis niet. Omdat de vier onderzochte monsters allen veel meer dan 7% organische stof bevatten en beide methoden toch dezelfde resultaten geven, nemen we aan dat de opmerking in ISO 5315 niet ter zake doet. Omdat de aanwezigheid van nitraatstikstof in deze monsters is bepaald en laag is, kon ervoor gekozen om punt 5.2.1 van ISO 5315 (reductie van nitraat) over te slaan en de uitvoering te doen volgens 5.2.3 van het ISO voorschrift. Echter, omdat informatie over de aanwezigheid en hoeveelheid nitraatstikstof in de dagelijkse praktijk vaak niet beschikbaar is, is het niet mogelijk te bepalen bij welk onderdeel in de ISO 5315 de uitvoering moet beginnen. ISO 5315 zou aangepast moeten worden door een instructie op te nemen wanneer de reductie van nitraat moet worden uitgevoerd, dat bij het ontbreken van informatie over het nitraatstikstof gehalte het noodzakelijk is deze te bepalen, en een instructie op te nemen hoe het gehalte nitraatstikstof kwantitatief bepaald kan worden. In verband daarmee is het wellicht beter te kiezen voor de BNL-N-1 methode.

## 5.4 Groep 6: Organische micro's

In meststoffen dienen dioxines, polychloorbifenylen (PCB), polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK), organochloorbestrijdingsmiddelen (OCB) en minerale olie (MO) te worden bepaald. In hoofdstuk 4 zijn hiervoor een aantal methoden geïdentificeerd. Methode BT/TF151 WI CSS99045 (2007) is voorgesteld voor de bepaling van dioxine, BT/TF 151 WI CSS99016 (2007) voor

PCB/OCB en BT/TF151 WI CSS99015 (2007) voor de bepaling van PAK. In principe is het mogelijk deze bepalingen te combineren, maar praktisch is dit niet altijd mogelijk doordat dan een hogere toevoeging van de interne standaarden, vooral de gelabelde dioxines, vereist is. Om die reden is de combinatie beperkt tot de bepaling van dioxines en PCBs. Een andere reden om dat te doen is dat veel commerciële laboratoria die dergelijke analyses aanbieden, deze bepalingen ook gecombineerd kunnen uitvoeren. Aan de andere kant zijn de bepalingen van PAK en MO gecombineerd. PAK is bepaald volgens BT/TF151 WI CSS99015 (2007), maar deze methode laat voldoende ruimte om de opwerking van de monsters te combineren met NEN-6980 voor OCB (en eventueel PCB) en NEN-6970 en NEN-6978 voor de bepaling van MO. De genoemde methoden zijn operationeel gemaakt en beperkt getest door de analyse van alle meststoffen in Tabel 4. Het doel van deze test was niet het valideren van de voorgestelde methode voor de matrix meststoffen, maar het testen van de operationaliteit en selectiviteit van de methode. Het laatste in verband met de grote verscheidenheid aan meststof matrices. De resultaten van de analyses zijn vermeld in Tabel 7.

Tabel 7. Resultaten organische micro's met voorgestelde methoden.

RIKILT nummer en omschrijving		222140 AZ-kalk	222141 Beendermeel	222142 Vinassekali	222143 Coniferenmeest	222144 Bloedmeel	222145 Maerlkalk
<b>Dioxines</b>							
2,3,7,8-TCDF	ng/kg	<0.05	<0.05	<0.05	0.30	0.12	<0.05
1,2,3,7,8-PeCDF	ng/kg	<0.05	<0.05	<0.05	0.15	<0.05	<0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	ng/kg	<0.05	<0.05	<0.05	0.14	0.081	<0.05
1,2,3,4,7,8-HxCDF	ng/kg	<0.05	<0.05	<0.05	0.097	<0.05	<0.05
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ng/kg	<0.05	<0.05	<0.05	0.074	<0.05	<0.05
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ng/kg	<0.05	<0.05	<0.05	0.088	<0.05	<0.05
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ng/kg	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	ng/kg	<0.05	0.055	0.15	0.37	0.13	0.084
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ng/kg	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
OCDF	ng/kg	<0.10	<0.10	0.18	0.71	0.19	<0.10
2,3,7,8-TCDD	ng/kg	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
1,2,3,7,8-PeCDD	ng/kg	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	ng/kg	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
1,2,3,6,7,8-HxCDD	ng/kg	<0.05	<0.05	<0.05	0.073	0.061	<0.05
1,2,3,7,8,9-HxCDD	ng/kg	<0.05	<0.05	<0.05	0.050	<0.05	<0.05
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ng/kg	0.056	0.26	0.70	1.4	0.73	0.37
OCDD	ng/kg	0.37	1.7	6.4	8.5	5.0	2.2

RIKILT nummer en omschrijving		222140 AZ-kalk	222141 Beendermeel	222142 Vinassekali	222143 Coniferenme st	222144 Bloedmeel	222145 Maerlkalk
WHO-PCDD/F-TEQ [lb]	ng TEQ/kg	0.00	0.00	0.01	0.17	0.07	0.00
WHO-PCDD/F-TEQ [ub]	ng TEQ/kg	0.17	0.17	0.18	0.28	0.20	0.17
<b>Non-ortho-PCB's</b>							
PCB 81	ng/kg	0.063	0.11	interf.	0.19	0.40	0.15
PCB 77	ng/kg	0.89	2.0	2.5	3.3	6.9	2.7
PCB 126	ng/kg	<0.05	0.23	0.14	0.55	0.69	0.096
PCB 169	ng/kg	<0.05	0.053	<0.05	0.10	0.15	<0.05
WHO-NO-PCB-TEQ [lb]	ng TEQ/kg	0.00	0.02	0.01	0.06	0.07	0.01
WHO-NO-PCB-TEQ [ub]	ng TEQ/kg	0.01	0.02	0.02	0.06	0.07	0.01
<b>Mono-ortho-PCB's</b>							
PCB 123	ng/kg	<10	<10	<10	<10	<10	<10
PCB 118	ng/kg	<10	41	25	77	114	18
PCB 114	ng/kg	<10	<10	<10	<10	<10	<10
PCB 105	ng/kg	<10	12	<10	25	36	<10
PCB 167	ng/kg	<10	<10	<10	<10	<10	<10
PCB 156	ng/kg	<10	<10	<10	15	14	<10
PCB 157	ng/kg	<10	<10	<10	<10	<10	<10
PCB 189	ng/kg	<10	<10	<10	<10	<10	<10
WHO-MO-PCB-TEQ [lb]	ng TEQ/kg	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00
WHO-MO-PCB-TEQ [ub]	ng TEQ/kg	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
WHO-dlPCB-TEQ [lb]	ng TEQ/kg	0.00	0.03	0.02	0.07	0.09	0.01
WHO-dlPCB-TEQ [ub]	ng TEQ/kg	0.02	0.05	0.04	0.09	0.11	0.03
total WHO-PCDD/F-dlPCB-TEQ [lb]	ng TEQ/kg	0.00	0.03	0.03	0.24	0.16	0.02

RIKILT nummer en omschrijving		222140 AZ-kalk	222141 Beendermeel	222142 Vinassekali	222143 Coniferenmeest	222144 Bloedmeel	222145 Maerlkalk
total WHO-PCDD/F-dlPCB-TEQ [ub]	ng TEQ/kg	0.19	0.22	0.21	0.36	0.31	0.20
<b>Indicator-PCB's</b>							
PCB 028	ng/kg	<100	<100	<100	<100	367	<100
PCB 052	ng/kg	<100	<100	<100	<100	180	<100
PCB 101	ng/kg	<100	<100	<100	<100	116	<100
PCB 153	ng/kg	<100	<100	<100	146	221	<100
PCB 138	ng/kg	<100	<100	<100	107	144	<100
PCB 180	ng/kg	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Totaal indicator PCB's [ub]	ng/kg	600	600	600	653	1128	600
<b>OCB</b>							
HCH-a	µg/kg	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
HCH-b	µg/kg	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
HCH-g (lindaan)	µg/kg	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
HCH-d	µg/kg	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
HCB	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
PCBz	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
aldrin	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
dieldrin	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
endrin	µg/kg	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
isodrin	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
DDT 24	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
DDT 44	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
DDD 24	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
DDD 44	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
DDE 24	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
DDE 44	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
<b>PAK</b>							
naftaleen	µg/kg	3.1	5.6	3.6	72	6.7	3.7

RIKILT nummer en omschrijving		222140 AZ-kalk	222141 Beendermeel	222142 Vinassekali	222143 Coniferenme st	222144 Bloedmeel	222145 Maerkalk
acenaftyleen	µg/kg	<1.0	<1.0	<1.0	2.6	<1.0	<1.0
acenaften	µg/kg	<1.0	<1.0	<1.0	9.1	<1.0	<1.0
fluoreen	µg/kg	1.2	3.1	3.7	3.6	3.5	1.5
fenantreen	µg/kg	6.3	16	15	8.6	20	6.3
antraceen	µg/kg	<1.0	1.6	<1.0	1.3	4.3	<1.0
fluoranteen	µg/kg	2.9	3.1	5.3	6.5	4.1	3.9
pyreen	µg/kg	3.3	3.6	5.7	8.3	4.9	2.9
benzo[a]antraceen	µg/kg	<1.0	<1.0	1.5	<1.0	<1.0	1.2
chryseen	µg/kg	10	2.2	3.5	2.0	1.6	1.5
benzo[b]fluoranteen	µg/kg	1.9	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
benzo[k]fluoranteen	µg/kg	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
benzo[a]pyreen	µg/kg	<1.0	<1.0	1.0	<1.0	<1.0	<1.0
indeno[1,2,3-cd]pyreen	µg/kg	<1.0	<1.0	<1.0	1.6	2.7	<1.0
dibenzo[a,h]antraceen	µg/kg	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
benzo[g,h,i]peryleen	µg/kg	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
<b>Minerale olie</b>							
minerale olie	mg/kg	770	1600	810	1800	1900	630

*Interf.* = interferentie waardoor het gehalte niet kon worden bepaald. [*lb*] = lower bound (minimum gehalte).  
[*ub*] = upper bound (maximum gehalte).



Tabel 7 (vervolg). Resultaten organische micros' met voorgestelde methoden.

RIKILT nummer en omschrijving		222146 Cacaotoppen	222147 Koolzure magnesiakalk	222148 Calcium granulaat	222759 Schuimaarde	222760 Melasse	224211 Aromaresidu
<b>Dioxines</b>							
2,3,7,8-TCDF	ng/kg	<0.05	nb	<0.05	0.067	<0.05	<0.05
1,2,3,7,8-PeCDF	ng/kg	<0.05	nb	<0.05	0.082	<0.05	<0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	ng/kg	0.089	nb	<0.05	0.075	<0.05	<0.05
1,2,3,4,7,8-HxCDF	ng/kg	<0.05	nb	<0.05	0.40	<0.05	<0.05
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ng/kg	<0.05	nb	<0.05	0.11	<0.05	<0.05
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ng/kg	<0.05	nb	<0.05	0.074	<0.05	<0.05
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ng/kg	<0.05	nb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	ng/kg	0.39	nb	<0.05	0.57	<0.05	<0.05
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ng/kg	<0.05	nb	<0.05	<0.062	<0.05	<0.05
OCDF	ng/kg	0.20	nb	<0.10	0.72	<0.10	<0.10
2,3,7,8-TCDD	ng/kg	<0.05	nb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
1,2,3,7,8-PeCDD	ng/kg	<0.05	nb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	ng/kg	<0.05	nb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
1,2,3,6,7,8-HxCDD	ng/kg	<0.05	nb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
1,2,3,7,8,9-HxCDD	ng/kg	<0.05	nb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ng/kg	0.95	nb	<0.05	0.73	<0.05	0.069
OCDD	ng/kg	24	nb	0.19	11	0.18	0.27
WHO-PCDD/F-TEQ [lb]	ng TEQ/kg	0.05	nb	0.00	0.12	0.00	0.00
WHO-PCDD/F-TEQ [ub]	ng TEQ/kg	0.19	nb	0.19	0.24	0.17	0.17
<b>Non-ortho-PCB's</b>							
PCB 81	ng/kg	interf.	nb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
PCB 77	ng/kg	2.2	nb	0.27	0.36	0.11	0.22
PCB 126	ng/kg	0.23	nb	<0.05	0.075	<0.05	<0.05
PCB 169	ng/kg	<0.05	nb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
WHO-NO-PCB-TEQ [lb]	ng TEQ/kg	0.02	nb	0.00	0.01	0.00	0.00

RIKILT nummer en omschrijving		222146 Cacaodoppen	222147 Koolzure magnesiakalk	222148 Calcium granulaat	222759 Schuimaarde	222760 Melasse	224211 Aromaresidu
WHO-NO-PCB-TEQ [ub]	ng TEQ/kg	0.02	nb	0.01	0.01	0.01	0.01
<b>Mono-ortho-PCB's</b>							
PCB 123	ng/kg	<10	nb	<10	<10	<10	<10
PCB 118	ng/kg	22	nb	<10	<10	<10	11
PCB 114	ng/kg	<10	nb	<10	<10	<10	<10
PCB 105	ng/kg	<10	nb	<10	<10	<10	<10
PCB 167	ng/kg	<10	nb	<10	<10	<10	<10
PCB 156	ng/kg	<10	nb	<10	<10	<10	<10
PCB 157	ng/kg	<10	nb	<10	<10	<10	<10
PCB 189	ng/kg	<10	nb	<10	<10	<10	<10
WHO-MO-PCB-TEQ [lb]	ng TEQ/kg	0.00	nb	0.00	0.00	0.00	0.00
WHO-MO-PCB-TEQ [ub]	ng TEQ/kg	0.02	nb	0.02	0.02	0.02	0.02
WHO-dlPCB-TEQ [lb]	ng TEQ/kg	0.03	nb	0.00	0.01	0.00	0.00
WHO-dlPCB-TEQ [ub]	ng TEQ/kg	0.04	nb	0.02	0.03	0.02	0.02
total WHO-PCDD/F-dlPCB-TEQ [lb]	ng TEQ/kg	0.08	nb	0.00	0.13	0.00	0.00
total WHO-PCDD/F-dlPCB-TEQ [ub]	ng TEQ/kg	0.24	nb	0.19	0.27	0.19	0.19
<b>Indicator-PCB's</b>							
PCB 028	ng/kg	<100	nb	<100	<100	<100	<100
PCB 052	ng/kg	<100	nb	<100	<100	<100	<100
PCB 101	ng/kg	<100	nb	<100	<100	<100	<100
PCB 153	ng/kg	<100	nb	<100	<100	<100	<100
PCB 138	ng/kg	<100	nb	<100	<100	<100	<100
PCB 180	ng/kg	<100	nb	<100	<100	<100	<100

RIKILT nummer en omschrijving		222146 Cacaodoppen	222147 Koolzure magnesiakalk	222148 Calcium granulaat	222759 Schuimaarde	222760 Melasse	224211 Aromaresidu
Totaal indicator PCB's [ub]	ng/kg	600	nb	600	600	600	600
<b>OCB</b>							
HCH-a	µg/kg	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
HCH-b	µg/kg	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
HCH-g (lindaan)	µg/kg	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
HCH-d	µg/kg	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
HCB	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
PCBz	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
aldrin	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
dieldrin	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
endrin	µg/kg	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
isodrin	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
DDT 24	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
DDT 44	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
DDD 24	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
DDD 44	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
DDE 24	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
DDE 44	µg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
<b>PAK</b>							
naftaleen	µg/kg	2.4	4.3	3.5	3.8	3.7	80
acenaftyleen	µg/kg	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
acenafteen	µg/kg	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
fluoreen	µg/kg	1.7	2.3	<1.0	1.5	<1.0	1.1
fenantreen	µg/kg	17	12	3.3	7.3	1.5	2.4
antraceen	µg/kg	2.1	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
fluoranteen	µg/kg	15	7.6	<1.0	4.0	<1.0	1.0
pyreen	µg/kg	16	19	<1.0	3.5	<1.0	1.0
benzo[a]antraceen	µg/kg	5.7	3.4	<1.0	1.2	<1.0	<1.0

RIKILT nummer en omschrijving		222146 Cacaodoppen	222147 Koolzure magnesiakalk	222148 Calcium granulaat	222759 Schuimaarde	222760 Melasse	224211 Aromaresidu
chryseen	µg/kg	7.5	5.2	<1.0	2.1	<1.0	<1.0
benzo[b]fluoranteen	µg/kg	3.0	2.5	<1.0	3.2	<1.0	<1.0
benzo[k]fluoranteen	µg/kg	2.1	<1.0	<1.0	1.5	<1.0	<1.0
benzo[a]pyreen	µg/kg	2.7	<1.0	<1.0	1.3	<1.0	<1.0
indeno[1,2,3-cd]pyreen	µg/kg	1.1	<1.0	<1.0	1.2	<1.0	<1.0
dibenzo[a,h]antracene	µg/kg	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
benzo[g,h,i]peryleen	µg/kg	1.1	1.0	<1.0	1.3	<1.0	2.5
<b>Minerale olie</b>							
minerale olie	mg/kg	410	780	530	440	550	890

*Interf.* = interferentie waardoor het gehalte niet kon worden bepaald. *[lb]* = lower bound (minimum gehalte).  
*[ub]* = upper bound (maximum gehalte).

Uit de resultaten blijkt dat individuele dioxines, PCB en PAK in enkele monsters worden aangetroffen, doorgaans in lage gehalten. OCB zijn in het geheel niet aangetroffen terwijl MO in alle monsters is aangetroffen. Met uitzondering van MO zijn er weinig interferenties aangetroffen wat er op wijst dat de methoden voldoende in staat zijn de invloed van de matrix te beperken, dus voldoende selectief is. Dit geldt niet voor de bepaling van minerale olie. Deze wordt nu uitgevoerd met GC-FID waarbij gecorrigeerd wordt voor een blanco. Door de wisselende samenstelling van de meststoffen monsters is het echter niet duidelijk wat een “representatieve” blanco is. Bovendien is het ook niet zeker of de florisil zuivering in staat is de matrix in alle gevallen afdoende te verwijderen. Het is bijvoorbeeld bekend dat minerale olie in veenachtige monsters zeer moeilijk te bepalen is vanwege de achtergrond van de matrix die onvoldoende wordt verwijderd door de zuivering. De conclusie tot nu toe is dat de huidige minerale olie bepaling waarschijnlijk niet voldoet. Een mogelijkheid om de selectiviteit te verbeteren is de huidige GC-FID analyse te vervangen door een GC-MS analyse met selected ion monitoring voor alkanen. Nadeel daarvan is echter dat de responsfactor van deze techniek voor alkanen in de range van C<sub>10</sub> tot C<sub>40</sub> meestal niet gelijk is waardoor verschillen in kwantificering ontstaan.

## 6 Conclusies

Voor elk van de onderzochte parameters geldt dat er niet één methode gevonden is die geschikt blijkt te zijn voor het hele brede scala aan producten die in het kader van de Meststoffenwet als meststof aangemerkt kunnen worden. Voor een parameter moet veelal een keus worden gemaakt uit twee of meer analysemethoden, al naar gelang de aard van de meststof. Op basis van de algemene kennis van analysemethoden en (mest)stoffen wel een methode voorgesteld, maar moet alsnog vastgesteld worden of de voorgestelde methode inderdaad toepasbaar is. In andere gevallen zijn geen methoden voor meststoffen beschikbaar en is bij de keuze uitgeweken naar methoden die oorspronkelijk bedoeld zijn voor afval, biologisch afval of milieumatrices.

Voor de algemene parameters droge stof, organische stof en neutraliserende waarde zijn methoden beschikbaar voor meststoffen of soortgelijke matrices. Deze zijn naar verwachting zonder meer bruikbaar. De methode voor neutraliserende waarde is operationeel gemaakt en getest en levert reproduceerbare resultaten, echter zonder dat de juistheid bekend is vanwege het ontbreken van referentiematerialen voor deze matrix.

Bij geen van de gevonden methoden voor primaire nutriënten blijkt informatie beschikbaar te zijn over methodische kenmerken als juistheid, lineariteit, robuustheid, selectiviteit en specificiteit. Ook over de bepaalbaarheidsgrens zijn geen gegevens gevonden. Deze gegevens zullen daarom door onderzoek verzameld moeten worden. Voor totaal-stikstof zijn twee methoden operationeel gemaakt en getest op vier monsters meststoffen. Hoewel geen uitspraak kan worden gedaan over de juistheid blijken beide methoden vergelijkbare en goed reproduceerbare gehalten te produceren.

Er heeft geen inventarisatie en selectie plaats gevonden voor secundaire en micro nutriënten. Hiervoor worden voorlopig de analysemethoden vermeld in Verordening (EG) nr. 2003/2003 aangehouden.

Het onderzoek naar analysemethoden voor metalen heeft zich beperkt tot; cadmium, chroom, koper, kwik, nikkel, lood, zink en arseen. Voor de bepaling hiervan zijn relatief veel ISO, EN en NEN methoden beschikbaar. Hoewel deze methoden niet specifiek bedoeld zijn voor meststoffen zijn ze wel toepasbaar voor een breed scala van andere matrices zoals diverse milieumatrices, slib en bouwstoffen. Het onderzoek heeft geleid tot een aantal voorgestelde methoden die niet zijn getest op operationaliteit omdat de voorgestelde analysemethoden in grote lijnen operationeel zijn. Validatie voor meststoffen is echter nog wel noodzakelijk.

Voor de organische micro's dioxine, PCB, OCB, PAK en minerale olie zijn methoden geselecteerd. Als hiervoor gaat het daarbij om methoden bedoeld voor diverse matrices waaronder slib, biologisch afval en bouwstoffen, maar niet voor meststoffen. Hoewel de verwachting is dat sommige bestaande methoden zullen voldoen voor meerdere meststofmatrices, is er geen of slechts beperkt informatie beschikbaar over de prestatiekenmerken voor die soort matrices. Ook lijkt het mogelijk een aantal methoden te combineren zodat de opwerking voor meerdere groepen parameters gecombineerd kan worden. Deze gecombineerde methoden zijn operationeel gemaakt en getest door de analyse van 12 monsters meststoffen. Uit de resultaten blijkt dat uitsluitend lage gehalten organische micro's worden aangetroffen. Belangrijker is dat er nagenoeg geen interferenties door de matrix zijn waargenomen

zodat geconcludeerd kan worden dat de methoden voldoende selectief zijn voor de onderzochte meststoffen. Een uitzondering hierop vormt minerale olie. De geselecteerde methode lijkt onvoldoende selectief, een alternatief dient te worden overwogen.

## Annex I Beschrijving beoordeelde normen

### Annex I.I Vocht / Droge stof

In de EG-verordening is geen methode voor meting van het vochtgehalte opgenomen maar op termijn zal worden verwezen naar één of meer Europese normen. Momenteel zijn beschikbaar:

- EN 14787 – Fertilizers and liming materials – Determination of water content – Guidelines and recommendations. Beschrijving: This document gives guidance on the choice for the appropriate method for the determination of the water content, considering the form under which it is present in a specific fertilizer type, and on the interpretation of the results
- EN 12048 – Solid fertilizers and liming materials – Determination of moisture content – Gravimetric method by drying at 105 ( $\pm 2$ )°C (ISO 8190:1992 modified). Beschrijving: The method is applicable to siliceous and carbonic liming materials and the following: phosphatic fertilizers: superphosphates; natural phosphates; ground rock phosphates; partially solubilized rock phosphates. The method is not applicable to hydrated or burnt lime, to ammonium compounds or magnesium sulfates.
- EN 12049 – Solid fertilizers and liming materials – Determination of moisture content – Gravimetric method by drying under reduced pressure (ISO 8189:1992 modified). Beschrijving: The method is not applicable to fertilizers and liming materials containing the following: calcium nitrate; calcium hydroxide; calcium sulfate containing less than two molecules of water of crystallization for each molecule of calcium sulfate; magnesium sulfate containing one to seven molecules of water of crystallization for each molecule of magnesium sulfate; salts which effloresce readily at ambient temperatures or those which absorb water (desiccants).
- EN 13466-1 – Fertilizers and liming materials – Determination of water content (Karl Fischer methods) – Part 1: Methanol as extracting medium. Beschrijving: The method is applicable to all solid mineral fertilizers. The result (KFM water) includes "free" water and extracted water of crystallization from the following components of fertilizers: calcium nitrate tetrahydrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); calcium hydrogen phosphate dihydrate ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); calcium sulfate dihydrate (gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), calcium sulfate hemihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ); magnesium sulfate heptahydrate ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); potassium chloride magnesium sulfate water (Kainite,  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$ ); potassium magnesium sulfate hexahydrate (Schoenite,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); potassium magnesium sulfate tetrahydrate (Leonite,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); potassium sulfate calcium sulfate monohydrate (Syngenite,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); potassium chloride magnesium chloride hexahydrate (Carnallite,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); magnesium nitrate hexahydrate ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Metal oxides and hydroxides soluble in methanol and pyridine will have an effect which can be corrected for, if their content is known.
- EN 13466-2 – Fertilizers and liming materials – Determination of water content (Karl Fischer methods) – Part 2: 2-propanol as extracting medium. Beschrijving: The method is applicable to all solid mineral fertilizers. The result (KFP water) includes "free" water and extracted water of crystallization from the following components of fertilizers: calcium nitrate tetrahydrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); magnesium sulfate heptahydrate ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); potassium chloride magnesium chloride hexahydrate (Carnallite,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); magnesium nitrate hexahydrate ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Voor de Benelux-meststoffen is er Methode BNL-DIV-2 Bepaling van het gehalte aan droge stof. BOOM verwijst voor de meting van droge stof in zuiveringsslib naar:

- NEN 6620 - Afvalwater en slib - Bepaling van de indamprest en de gloeirest - Gravimetrische methode.

Deze norm is deels vervangen door:

- EN 12880 – Characterization of sludges - Determination of dry residue and water content. Beschrijving: Specifies a method for the determination of dry residue and water content of sludges and sludge products. Is applicable to the determination of dry residue and water content of sludges which include liquid, paste-like or solid matter. De norm NEN-EN 12880 beschrijft de bepaling van het drogestofgehalte en het watergehalte voor de matrix slib. NEN-EN 12880 vervangt NEN 6415 en het deel voor de bepaling van het drogestofgehalte van NEN 6620.
- EN 12879 – Characterization of sludges - Determination of the loss on ignition of dry mass. Beschrijving: Specifies a method for the determination of the loss on ignition of dry mass of sludges and sludge products at 550 °C after the dry residues have been determined in accordance with the method of prEN 12880:2000. De norm NEN-EN 12879 beschrijft de bepaling van het gloeiverlies van de droge massa voor de matrix slib. NEN-EN 12879 vervangt het deel voor de bepaling van de gloeirest van NEN 6620.

Voor zuiveringsslib zijn voor de bepaling van het drogestofgehalte, het gloeiverlies van de droge massa, het gehalte aan gesuspendeerde stoffen en de gloeirest verschillende analysemethoden voorhanden. Normalisatie ontwikkelingen binnen Nederlandse en Europese normcommissies hebben ertoe geleid dat verschillende normen bestaan. Een koepelnorm is in ontwikkeling en zal inzicht geven in de toepassing van de normen voor diverse matrices. Aanvullende eisen ten opzichte van beschikbare normen worden waar nodig in normatieve bijlagen bij de koepelnorm beschreven. Ook zijn normen vervangen of aangepast.

Het besluit overige organische meststoffen (BOOM) verwijst voor de meting van droge stof in compost naar:

- NEN 5748 – Bodem – Bepaling van het vochtgehalte en het gehalte aan droge stof van luchtdroge grond en waterbodem.

Deze norm is inmiddels vervangen door:

- NEN-ISO 11465 – Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis – Gravimetric method.

Inmiddels zijn voor grondverbetersaars en afvalstoffen ook de volgende normen beschikbaar:

- NEN-EN 13040 – Soil improvers and growing media – Sample preparation for chemical and physical tests, determination of dry matter content, moisture content and laboratory compacted bulk density.
- EN 14346:2002 Ontw. - Characterization of waste - Calculation of dry matter by determination of dry residue or water content. Beschrijving: This European Standard specifies a method for calculation of the dry matter on the basis of the determination of the water content and the dry residue. It applies to wastes containing more than 1% (m/m) of dry residue or water.



## Annex I.II Organische stof

In de EG-verordening is geen methode voor meting van het organische stofgehalte opgenomen. Op termijn zal hiervoor worden verwezen naar één of meer van Europese normen, indien beschikbaar. Binnen de Benelux is de volgende methode beschikbaar:

- BNL-DIV-1: Bepaling van organische stof

BOOM verwijst voor de meting van organische stof in zuiverings-slib — middels het meten van de gloeirest — naar:

- NEN 6620: Afvalwater en slib - Bepaling van de indamprest en de gloeirest - Gravimetrische methode

Steekvast zuiverings-slib die voorbehandeld is volgens NEN 5751 mag ook worden geanalyseerd volgens:

- NEN 5754: Bodem – Bepaling van het gehalte aan organische stof in grond volgens de gloeiverliesmethode
- NEN 5751: Bodem – Voorbehandeling van het monster voor fysisch-chemische analyses

Inmiddels zijn ook beschikbaar:

- NEN 6499: Milieu – Koepelnorm voor de bepaling van het gehalte aan onopgeloste stoffen en droge stof en de gloeiresten daarvan. Beschrijving: Deze norm geeft een overzicht van de op dit moment beschikbare gravimetrische analysemethoden voor de bepaling van het gehalte aan onopgeloste (gesuspendeerde) stoffen, het gehalte aan droge stof (indamprest) en de bepaling van de gloeirest van zowel de onopgeloste stoffen als de droge stof. Uit de bepaling van deze parameters kunnen tevens het vochtgehalte (watergehalte) en het gloeiverlies worden berekend. Het toepassingsgebied van deze norm betreft bodem, waterbodem, slib, slibhoudende producten, afvalwater, oppervlaktewater, drinkwater en grondwater.
- EN 13137: Characterization of waste – Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments. Beschrijving: Specifies two methods for the determination of total organic carbon (TOC) in undried waste samples containing more than 1 g carbon per kg of dry matter (0.1%w/w). When present, elementary carbon, carbides, cyanides, cyanates, isocyanates and thiocyanates may be determined as organic carbon using the methods described in this standard. An interpretation of the measured value may therefore be problematical in cases where the waste contains high levels of the above mentioned components. If needed, they have to be determined separately.
- EN 15169:2005 Ontw - Characterization of waste - Determination of loss on ignition in waste, sludge and sediments. Beschrijving: This European Standard specifies a method for the determination of the loss on ignition. The procedure is applicable to all kinds of waste, sludge and sediments. The loss on ignition is often used as an estimate for the content of non-volatile organic matter in waste, sludge and sediments. It should be noted that any content of elementary carbon and volatilization of organic materials or chemical reactions by inorganic compounds is included in the loss on ignition.

BOOM verwijst voor de meting van organische stof in compost naar:

- NEN 5754: Bodem – Bepaling van het gehalte aan organische stof in grond volgens de gloeiverliesmethode.

Voor grond en afvalstoffen zijn er echter ook:

- EN 13039: Soil improvers and growing media – Determination of organic matter content and ash
- EN 15169: Characterization of waste - Determination of loss on ignition in waste, sludge and sediments

### Annex I.III Neutraliserende waarde

Omdat kalkmeststoffen niet in de lijst van EG-meststoffen staan, is in de EG-verordening geen methode voor meting van de neutraliserende waarde opgenomen. Indien kalkmeststoffen worden aan deze lijst toegevoegd zal hiervoor worden verwezen naar één of meer Europese normen voor analyse van kalkmeststoffen. Er is al een Europese Norm voor het meten van de neutraliserende waarde beschikbaar:

- EN 12945: Liming materials - Determination of neutralizing value - Titrimetric Methods.  
Beschrijving: This European Standard specifies two methods for the determination of the neutralizing value (NV) of liming materials. Method A is applicable to all liming materials except silicate liming materials and liming materials with more than 3 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Method B is applicable to all liming materials except products with more than 3 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and calcined and slaked products of carbonate origin.

In Benelux verband is ook een methode ontwikkeld:

- BNL-Ca-1: Bepaling van de neutraliserende waarde.

*De verschillen tussen beide zijn:*

	BNL-Ca-1	EN 12945
Deeltjesgrootte	≤ 500 µm (≤ 0,5 mm)	≤ 250 µm (≤ 0,25 mm)
Analyseportie	1 gram	0,5 of 1 gram, afhankelijk van soort kalk
Hoeveelheid monster bij titratie	0,25 gram	0,5 of 1 gram
Titratie	op kleur met NaOH 0,1M	potentiometrisch met NaOH 0,25M
Uitzondering/modificatie	indien organisch stof of ≥ 3% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> aanwezig	indien Fe <sup>2+</sup> aanwezig

Verwacht wordt dat de verschillen niet van wezenlijke invloed zijn op het analysesresultaat. RIKILT heeft wel ervaring met de BNL-methode maar geen ervaring met de EN-methode. De EN-methode is al wel onderworpen aan een ringtest met 5 verschillende kalkmeststoffen; de reproduceerbaarheid (R) varieerde van 5,5% bij fijngemalen dolomiet tot 22% bij grof krijt. Bij de overige drie producten lag deze op 11,2% en 11,5% resp. 12,7%. Voorgesteld wordt vooralsnog de BNL-methode te gebruiken en ervaring op te doen met de EN-methode, zodat op termijn de EN-methode gevolgd kan worden. Wanneer een product onvoldoende fijnheid heeft (geen deeltjes kleiner dan 0,5 mm of 0,25 mm, zoals bijvoorbeeld bij eierschalen waarschijnlijk het geval is) zal dus geen neutraliserende waarde (kunnen)

worden gemeten. Indien dat toch gewenst is zal het monster eerst moeten worden gemalen. In dat geval zijn voor het zeven zowel een Europese norm als twee Benelux methoden beschikbaar:

- EN 12948: Liming materials – Determination of size distribution by dry and wet sieving.
- BNL-DIV-3: Bepaling van de fijnheid
- BNL-DIV-3a: Bepaling van de fijnheid door middel van droog zeven
- BNL-DIV-3b: Bepaling van de fijnheid door middel van nat zeven

## Annex I.IV Stikstof

*De stikstof in een meststof kan in verschillende vormen, organisch, anorganisch of combinatie, aanwezig zijn:*

<ul style="list-style-type: none"> <li>- alleen organisch gebonden stikstof               <ul style="list-style-type: none"> <li>- alleen ammonium</li> <li>- alleen nitraat</li> <li>- alleen ureum</li> <li>- alleen cyaanamide</li> <li>- alleen crotonolideendiureum</li> <li>- alleen isobutylideendiureum</li> <li>- alleen ureumformaldehyde (ureaform)</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ammonium + nitraat</li> <li>- ammonium + ureum</li> <li>- ammonium + cyaanamide</li> <li>- ammonium + nitraat + ureum</li> <li>- ammonium + nitraat + cyaanamide</li> <li>- ammonium + nitraat + ureum + cyaanamide</li> <li>- ammonium + ureum + cyaanamide</li> <li>- nitraat + ureum</li> <li>- nitraat + cyaanamide</li> <li>- nitraat + ureum + cyaanamide</li> <li>- ureum + cyaanamide</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- X + ammonium</li> <li>- X + nitraat</li> <li>- X + ureum</li> <li>- X + ammonium + nitraat</li> <li>- X + ammonium + ureum</li> <li>- X + ammonium + nitraat + ureum</li> <li>- X + nitraat + ureum</li> </ul>	

*X = crotonolideendiureum of isobutylideendiureum of ureumformaldehyde (ureaform)*

Voor verschillende van deze (meng)vormen zijn analysemethoden ontwikkeld, die afhankelijk van de aanwezigheid van een bepaalde stof of verbinding weer net iets anders zijn, dan wanneer dat niet het geval is. In de Uitvoeringsregeling is opgenomen dat in verband met de stikstofgebruiksnormen ten minste het totaal-gehalte stikstof vermeld dient te worden. Bij controle daarvan zal zo nodig geverifieerd moeten worden of bepaalde (meng)vormen van stikstof afwezig zijn. EG verordening nr 2003/2003 inzake meststoffen, bijlage IV, vermeldt de volgende methoden:

- EN 15475 — Bepaling van ammoniumstikstof
- EN 15558 — Bepaling van nitraat- en ammoniumstikstof volgens Ulsch
- EN 15557 — Bepaling van nitraat- en ammoniumstikstof volgens Arnd
- EN 15476 — Bepaling van nitraat- en ammoniumstikstof volgens Devarda
- EN 15560 — Bepaling van stikstof totaal in nitraatvrije kalkstikstof

- EN 15561 — Bepaling van stikstof totaal in nitraathoudende kalkstikstof
- EN 15478 — Bepaling van stikstof totaal in ureum
- EN 15562— Bepaling van cyaanamidestikstof
- EN 15478 — Fotometrische bepaling van biureet in ureum
- EN 15604 — Bepaling van de gehalten aan stikstof in meststoffen die nitraatstikstof, ammoniumstikstof, ureumstikstof en cyaanamidestikstof bevatten
- EN 15605 — Bepaling van de gehalten aan stikstof in meststoffen die uitsluitend nitraatstikstof, ammoniumstikstof en ureumstikstof bevatten

De methoden in 2003/2003 zijn of worden omgewerkt tot CEN-normen die t.z.t. de methoden vermeld in de 2003/2003 gaan vervangen. In het kader van de Benelux zijn de volgende methoden van toepassing:

- BNL-N-0 : Kwalitatieve bepaling van ammonium-, nitraat- en ureumstikstof
- BNL-N-1 : Bepaling van stikstof totaal bij afwezigheid van nitraten en in aanwezigheid van organische stof
- BNL-N-2 : Bepaling van ammoniumstikstof bij aanwezigheid van organische stof
- BNL-N-3 : Bepaling van nitraatstikstof bij aanwezigheid van organische stof
- BNL-N-4 : Bepaling van stikstof totaal bij aanwezigheid van nitraten en organische stof
- BNL-N-5 : Bepaling van ureumstikstof (meer dan 3%) bij aanwezigheid van organische stof
- BNL-N-6 : Bepaling van ureumstikstof (tot en met 3%) bij aanwezigheid van organische stof
- BNL-N-7 : Bepaling van in pepsine-zoutzuur oplosbare organisch gebonden stikstof
- BNL-N-8 : Bepaling van stikstof gelijktijdig in diverse vormen aanwezig, in aanwezigheid van organische stof
- BNL-N-9 : Bepaling van ureumstikstof en/of ammoniumstikstof in aanwezigheid van ureumaldehydecondensaten
- BNL-N-10 : Kwalitatieve bepaling van ureaform (ureumformaldehyde) en isobutylideendiureum
- BNL-N-11 : Kwalitatieve bepaling van crotonylideendiureum
- BNL-N-12 : Bepaling van de activiteitsindex en van stikstof onoplosbaar in koud water
- BNL-N-13 : Bepaling van isobutylideendiureumstikstof
- BNL-N-14 : Bepaling van de stikstof die vrijkomt na respectievelijk 1 en 10 dagen

In het besluit overige organische meststoffen (BOOM) staat dat de bepaling van het stikstofgehalte in zuiveringsslib (na voorbehandeling volgens NEN 7430) en in compost (na voorbehandeling bestaande uit drogen bij 70 °C en malen over 1 mm) wordt uitgevoerd volgens onderstaande normen:

- NEN 7433 – Dierlijke mest en mestproducten – Monstervoorbehandeling voor de bepaling van stikstof, fosfor en kalium - Ontsluiting met zwavelzuur, waterstofperoxide en kopersulfaat.
- NEN 7434 – Dierlijke mest en mestproducten – Bepaling van het gehalte aan stikstof in destruat. Beschrijving: Deze norm beschrijft een methode voor de bepaling van het gehalte aan stikstof in destruat van dierlijke mest en mestproducten. Deze norm is van toepassing op alle destruat die volgens NEN 7433 zijn verkregen. Voor stapelbare mest is deze methode niet gevalideerd door een laboratoriumonderzoek.

Inmiddels is voor zuiveringsslib en grond ook beschikbaar:

- EN 13342 Characterisation of sludges - Determination of Kjeldahl nitrogen. Beschrijving: Describes a procedure for the determination of "Kjeldahl Nitrogen" in sludge and sludge products.

The digestion is catalysed by selenium or copper, the temperature being raised by a high concentration of sodium sulfate.

- EN 14671 - Characterization of sludges - Pre-treatment for the determination of extractable ammonia using 2 mol/l potassium chloride. Beschrijving: This European standard specifies a procedure for the determination of extractable ammonia using a 2 mol/l potassium chloride solution in raw and digested sewage sludges. The range of the method is up to 100 g/kg N assuming appropriate dilution of the potassium chloride extract in the final measurement step.
- EN 13654-1 – Soil improvers and growing media – Determination of nitrogen – Part 1: Modified Kjeldahl method. Beschrijving: Specifies a method for the determination of nitrogen in soil improvers and growing media. The Kjeldahl method determines ammonium-N, nitrate-N, nitrite-N and organic N content of soil improvers and growing media. Nitrogen in N-N-linkages, N-O-linkages and some heterocyclics (especially pyridine) is only partially determined.
- EN 13654-2 – Soil improvers and growing media – Determination of nitrogen – Part 2: Dumas method. Beschrijving: Specifies a method for the determination of nitrogen in soil improvers and growing media. The dry combustion method was developed originally as a manual method by Dumas. Its application is improved due to the use of modern automated equipment and is applicable to all forms of nitrogen.
- ISO 13878 – Soil quality – Determination of total nitrogen content by dry combustion ("elemental analysis"). Beschrijving: Describes a method for the determination of the total nitrogen of soil after dry combustion. It is applicable to all types of soil.

Duitsland werkt bij analyse van meststoffen met de analysemethoden zoals die zijn vastgelegd in de handboeken van de Verband Deutscher Landwirtschaftliche Untersuchungs und Forschungsanstalten (VD-LUFA). Voor stikstof-totaal worden daarin diverse methoden beschreven:

- Methode 3.5.2 Gesamt-N, bei Anwesenheit von Nitrat-N;
- Methode 3.5.2.1 Reduktion des Nitratanteils nach Devarda
- Methode 3.5.2.2 Reduktion des Nitratanteils nach Devarda unter Zusatz von Zinn(II)chlorid
- Methode 3.5.2.3 Reduktion des Nitratanteils mit Eisenpulver und Zinn(II)chlorid
- Methode 3.5.2.4 Reduktion des Nitratanteils mit Chrompulver (gemäss ISO 5315)
- Methode 3.5.2.5 Methode nach Jodlbauer
- Methode 3.5.2.6 Methode nach Förster
- Methode 3.5.2.7 Bestimmung von gesamt-Stickstoff, Verbrennungsmethode

Bij ISO wordt nog de volgende methode aangetroffen:

- ISO 5315 – Fertilizers – Determination of total nitrogen–Titrimetric method after distillation. Beschrijving: The method consists in reducing of nitrate to ammonia by chromium powder in acid medium, converting of organic and urea nitrogen into ammonium sulfate by digestion with concentrated sulfuric acid in the presence of a catalyst, distilling of the ammonia from an alkaline solution and absorbing in an excess of standard volumetric sodium hydroxide solution. The method is not recommended for materials containing more than 7 % of organic matter.

## Annex I.V Fosfaat

Voor fosfaat in EG-meststoffen zijn er verschillende analysemethoden. Deze verschillen van elkaar door de mate waarin ze fosfaat uit de meststof kunnen losweken en in oplossing doen gaan. De mate

waarin het fosfaat van een fosfaathoudende meststof kan oplossen is afhankelijk van o.a. de chemische samenstelling en de fijnheid. Wanneer het fosfaat heel gemakkelijk oplost hoeft men de meststof slechts op te lossen in warm water. Wanneer het fosfaat heel moeilijk oplost, dan lukt dat alleen door het analysemonster lang te koken en te schudden met een sterk zuur.

Bij een goed oplosbare fosfaatverbinding is er nauwelijks verschil tussen het fosfaatgehalte gemeten door oplossen in water en gemeten door oplossen in een sterk zuur. Bij een zeer slecht oplosbare fosfaatverbinding is het verschil in het gemeten fosfaatgehalte zeer groot.

De huidige analysemethoden zijn afgestemd op het type fosfaatmeststof. Wanneer die koppeling verdwijnt, moet dus voor de methode gekozen worden waarmee het hoogste gehalte wordt gemeten. EG verordening nr 2003/2003 inzake meststoffen vermeld in bijlage IV de volgende methoden:

- Methode 3.1 — Extracties
- Methode 3.1.1 — Extractie van fosfor oplosbaar in mineraalzuur
- Methode 3.1.2 — Extractie van fosfor oplosbaar in 2 % mierenzuur (20 g/l)
- Methode 3.1.3 — Extractie van fosfor oplosbaar in 2 % citroenzuur (20 g/l)
- Methode 3.1.4 — Extractie van fosfor oplosbaar in neutraal ammoniumcitraat
- Methode 3.1.5 — Extractie van fosfor oplosbaar in alkalisch ammoniumcitraat
- Methode 3.1.5.1 — Extractie volgens Petermann bij 65 °C
- Methode 3.1.5.2 — Extractie volgens Petermann bij kamertemperatuur
- Methode 3.1.5.3 — Extractie van fosfor, oplosbaar in alkalisch ammoniumcitraat volgens Joulie
- Methode 3.1.6 — Extractie van fosfor, oplosbaar in water
- Methode 3.2 — Bepaling van fosfor in extracten (Gravimetrische methode met chinolinefosformolybdaat)

Binnen de Benelux kunnen de volgende normen worden gehanteerd:

- BNL-P-1: Bepaling van fosfor, oplosbaar in mineraalzuur, bij aanwezigheid van organische stof
- BNL-P-2: Bepaling van fosfor in extracten van meststoffen bij aanwezigheid van organische stof.

De regeling BOOM vermeldt de volgende methode voor totaal fosfor in slib:

- NEN 6662 – Slib – Bepaling van het totale gehalte aan fosfor

Voor anorganische meststoffen die aangeduid worden als EG-meststof blijft gelden dat het gehalte gemeten moet worden volgens de methode zoals genoemd in Verordening (EG) nr. 2003/2003. Voor anorganische meststoffen anders dan de EG-meststoffen ligt het voor de hand om voor te schrijven dat ten minste het gehalte aan fosfaat, oplosbaar in mineraalzuur, (gemeten volgens EG-methode 3.1.1.) vermeld moet worden, omdat hiermee de hoogste waarde wordt gemeten. Daarnaast mag men 1 of meer fosfaatgehalten vermelden die volgens een andere analysemethode zoals opgenomen in 2003/2003 gemeten zijn. Voor anorganische meststoffen en andere meststoffen die organische stof bevatten kan worden voorgeschreven dat men het fosfaatgehalte moet vermelden dat verkregen wordt door middel van de analysemethode BNL-P-1 en BNL-P-2. Uitzondering hierop vormt dierlijke mest: hiervoor geldt reeds dat het fosfaatgehalte gemeten moet worden volgens de in AP05 genoemde methoden:

- EN 13346 – Characterisation of sludges – Determination of trace elements and phosphorus – Aqua regia extraction methods. Beschrijving: Specifies methods for the extraction, with aqua regia, of trace elements and phosphorus from sludges and sludge products. The resulting solution is suitable for the determination of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn and P using spectrometric techniques.

- EN-ISO 5667-13 – Water quality - Sampling – Part 13: Guidance on sampling of sludges from sewage and water treatment works. Beschrijving: Gives guidance on the sampling of sludges from waste water treatment works, water treatment works and industrial processes. It is applicable to all types of sludge arising from these works and also to sludges of similar characteristics, e.g. septic tank sludges. Guidance is also given on the design of sampling programmes and techniques for the collection of samples. Sampling may be motivated by different objectives; some of which are: to provide data for the operation of activated sludge plants; to provide data for the operation of sludge treatment facilities; to determine the concentration of pollutants in waste water sludges for example disposal to land fill; to test whether substance limitations are adhered to when sludge is used in agriculture; process control in potable and waste water treatment including: - addition or withdrawal of solids; - addition or withdrawal of liquid; legally enforceable aspects of the disposal of sewage and waterworks sludges; special investigations into the performance of new equipment and processes; the optimisation of costs; for example the transport of sludges for treatment and/or disposal; When designing a sludge sampling programme it is essential for the objectives of the study to be kept in mind, so that the information gained corresponds to that required. In addition the data should not be distorted by the use of inappropriate techniques such as inadequate storage temperatures or the sampling of unrepresentative parts of a treatment plant.

## Annex I.VI Kali

Voor kali in anorganische meststoffen bevat Verordening (EG) nr. 2003/2003 als methode:

- EN 15477 — Bepaling van het gehalte aan in water oplosbaar kalium

Voor de meststoffen met organische stof is in Benelux-verband de volgende methode ontwikkeld:

- BNL-K-1 : Bepaling van kalium, oplosbaar in water, in aanwezigheid van organische stof.

Deze Benelux methode kan ook toegepast worden op compost en zuiveringsslib. Voor dierlijke mest is in AP05 de voorbehandeling wel vastgelegd, maar is geen analysemethode voorgeschreven. BNL-K-1 is daarvoor toepasbaar. Voor dierlijke mest en mestproducten zijn in Accreditatieprogramma dierlijke mest; samenstelling AP05 bij analyse op stikstof en fosfaat de volgende verrichtingen voorgeschreven waarvan de NEN 7434 en 7435 als referentieverrichtingen en de NEN 7437 en 7432 als optionele verrichtingen:

- NEN 7430: Dierlijke mest en mestproducten. Monstervoorbehandeling door homogeniseren. Drijfmest
- NEN 7431: Dierlijke mest en mestproducten. Monstervoorbehandeling door mengen, drogen en malen. Stapelbare mest
- NEN 7433: Dierlijke mest en mestproducten. Monstervoorbehandeling voor de bepaling van stikstof, fosfor en kalium. Ontsluiting met zwavelzuur, waterstofperoxide en kopersulfaat
- NEN 7434: Dierlijke mest en mestproducten. Bepaling van het gehalte aan stikstof in destruatens;
- NEN 7435: (ontw.): Dierlijke mest en mestproducten. Bepaling van het gehalte aan fosfor in destruatens;
- NEN 7437: Dierlijke mest en mestproducten. Bepaling van het gehalte aan totaal stikstof.
- NEN 7432 : Dierlijke mest en mestproducten - Bepaling van de gehalten aan droge stof en organische stof - Gravimetrische methode

## Annex I.VII Zware metalen (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) en arseen (As)

Het onderzoek naar analysemethoden beperkte zich tot de volgende elementen: cadmium (Cd), Chroom (Cr) (totaal chroom, geen specifieke analyse van Cr VI), koper (Cu), kwik (Hg), nikkel (Ni), lood (Pb), zink (Zn) en arseen (As). Omdat er relatief veel ISO, EN en NEN methoden beschikbaar zijn voor element analyse, en EPA, ASTM, DIN en SS normen weinig bleken toe te voegen, zijn deze laatste voor wat betreft geschiktheid voor analyse van meststoffen buiten beschouwing gelaten. Er is onderscheid gemaakt tussen methoden voor anorganische en organische meststoffen.

### *Annex I.VII.I Anorganische meststoffen*

Voor chroom, kwik, nikkel, lood en arseen in anorganische meststoffen zijn er geen Europese normen. Voor cadmium in anorganische fosfaat(houdende)meststoffen is er een Europese norm:

- EN 14888 – Fertilizers and liming material – Determination of cadmium content. Beschrijving: The document specifies two methods (AAS and ICP-OES) for the determination of the cadmium content, after extraction with nitric acid, of solid mineral fertilizers and rock phosphates. It is not applicable to organic and organo-mineral fertilizers. It is applicable to the determination of cadmium contents greater than 1 mg/kg.

Voor koper en zink in anorganische meststoffen zijn er de methoden uit 2003/2003:

- Methode 9: Micronutriënten met een gehalte van minder dan of gelijk aan 10%
- Methode 9.1: Extractie van micronutriënten totaal
- Methode 9.7: Kwantitatieve analyse van koper in extracten m.b.v. AAS
- Methode 9.11: Kwantitatieve analyse van zink in extracten m.b.v. AAS
- Methode 10: Micronutriënten met een gehalte van meer dan 10%
- Methode 10.1: Extractie van micronutriënten totaal
- Methode 10.7: Kwantitatieve analyse van koper in extracten m.b.v. AAS
- Methode 10.11: Kwantitatieve analyse van zink in extracten m.b.v. AAS

### *Annex I.VII.II Organische meststoffen*

Voor compost en zuiveringsslib wordt in het besluit overige organische meststoffen (BOOM) verwezen naar NEN-methoden. Deze zijn inmiddels opgevolgd door nieuwere normen.

Voor zuiveringsslib, compost, grond en afvalstoffen zijn de volgende normen beschikbaar:

- EN 13346 – Characterisation of sludges – Determination of trace elements and phosphorus – Aqua regia extraction methods. Beschrijving: Specifies methods for the extraction, with aqua regia, of trace elements and phosphorus from sludges and sludge products. The resulting solution is suitable for the determination of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn and P using spectrometric techniques.
- EN 13650 – Soil improvers and growing media - Extraction of aqua regia soluble elements. Beschrijving: Specifies a method for the routine extraction of aqua regia soluble elements from soil improvers or growing media. Materials containing more than about 28% (m/m) organic matter will require treatment with additional nitric acid. With high solute concentration in extract solutions, spectral interference's and background enhancement should be expected.



- ISO 14466 – Soil Quality – Extraction of trace element in aqua regia. Beschrijving: Specifies a method for the extraction, with aqua regia, of trace elements from soils and similar materials containing less than about 20 % (m/m) organic carbon. Materials containing more than about 20 % (m/m) organic carbon will require treatment with additional nitric acid. The resulting solution is suitable for the determination of trace elements using appropriate atomic spectrometric techniques.
- ISO 11047 - Soil quality - Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods
- EN 13657 – Characterization of waste - Digestion for subsequent determination of aqua regia soluble portion of elements. Beschrijving: Specifies methods of digestion with aqua regia. Solutions produced by the methods are suitable for analysis e.g. by atomic absorption spectrometry (FLAAS, HGAAS, CVAAS, GFAAS), inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES) and inductive coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

In het Europese project Horizontal zijn op basis van de afzonderlijke normen voor grond, compost en zuiveringsslib en afval normen ontwikkeld die voor zowel grond als compost als zuiveringsslib bruikbaar zijn. Voor de destructie zijn twee normen opgesteld voor de extractie en vier voor de analyse van het extract met een aparte norm voor kwik:

- Nitric acid digestion: Soil, sludge and treated biowaste - Microwave digestion for the extraction of nitric acid soluble fraction of trace elements
- Aqua regia digestion: Soil, sludge and treated biowaste - Digestion for the extraction of aqua regia soluble fraction of trace elements
- ICP-OES: Soil, sludge and treated biowaste - Determination of elements in aqua regia and nitric acid digests - Inductively coupled plasma - optical emissions spectrometry (ICP OES) method
- ICP-MS: Soil, sludge and treated biowaste - Determination of elements in aqua regia and nitric acid digests - Inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP MS) method
- FAAS: Soil, sludge and treated biowaste - Determination of elements in aqua regia and nitric acid digests - Flame atomic absorption spectrometry method
- GFAAS: Soil, sludge and treated biowaste - Determination of elements in aqua regia and nitric acid digests - Graphite furnace atomic absorption spectrometry method
- CVAAS: Soil, sludge and treated biowaste - Determination of mercury in aqua regia and nitric acid digests - Cold vapour atomic absorption spectrometry and cold vapour atomic fluorescence spectrometry methods

Nederland heeft al soortgelijke normen:

- NEN 6961 – Milieu - Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur (koningswater) voor de bepaling van geselecteerde elementen in water, waterbodemp, slib, slibhoudend water, luchtstof, grond en bouwstoffen.
- NEN 6964 – Milieu - Analyse van geselecteerde elementen in water, eluaten en destruatens - Atomaire absorptiespectrometrie met grafietoventechniek
- NEN 6965 – Milieu - Analyse van geselecteerde elementen in water, eluaten en destruatens - Atomaire absorptiespectrometrie met vlamtechniek
- NEN 6966 – Milieu - Analyse van geselecteerde elementen in water, eluaten en destruatens - Atomaire emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma

De beschikbare normen zijn beoordeeld op geschiktheid en praktische toepasbaarheid in laboratoria die elementanalyse uitvoeren. Uitgangspunten hiervoor waren: 1) Het toepassingsgebied van de methode moet dekkend zijn voor analyse van de beoogde meststoffen. 2) Voor de methode (of preciezer: voor elke analyt/matrix combinatie) zijn prestatiekenmerken bekend, waaronder in ieder geval: juistheid, herhaalbaarheid/reproduceerbaarheid, bepaalbaarheidsgrenzen en meetonzekerheid; bij voorkeur ook: meetbereik, stabiliteit monsters, informatie m.b.t. selectiviteit/specifiteit. 3) De bepaalbaarheidsgrenzen (LOQs) dienen adequaat te zijn om toetsing van de voorgestelde maximale vracht mogelijk te maken (zie toelichting hieronder). 4) De methode is gebaseerd op huidig gangbare analytisch chemische technieken en procedures. Bij uitgangspunt 3 geldt dat in het Uitvoeringsbesluit Meststoffenwet de milieueisen voor zware metalen in meststoffen worden uitgedrukt in milligram per kg stikstof, fosfaat, kali, neutraliserende waarde of organische stof. De bepaalbaarheidsgrens is daardoor mede afhankelijk van het gehalte van de parameter waarin het resultaat moet worden uitgedrukt. Bij een laag gehalte van de betreffende parameter moet de bepaalbaarheidsgrens dus ook laag zijn om met zekerheid vast te kunnen stellen of een product aan de milieueisen voldoet.

### *Annex I.VII.III Selectie van gestandaardiseerde analysemethoden*

Veel van de voorschriften richten zich op slechts één of een beperkt aantal element/matrix combinaties waardoor er relatief veel voorschriften bestaan. Daarom is er momenteel een proces gaande om nieuwe standaard voorschriften uit te brengen waarin analysemethoden voor elementanalyse modulair worden beschreven. Het gaat dan om afzonderlijke voorschriften voor ontsluiting en voor de instrumentele meting. De modules omvatten een bredere scope, zowel voor wat betreft elementen als matrices. Hierdoor kan met een veel beperkter aantal procedures het totale spectrum aan elementen en matrices afgedekt worden. Er is tot dusver echter niet één algemene methode die alle matrices afdekt, net zoals de huidige verzameling aan afzonderlijke methoden dat ook niet doet.

#### **Ontsluitingsmethoden**

Er zijn verschillende ontsluitingsmethoden in gebruik. Met betrekking tot de beoordeling van bodemkwaliteit is ontsluiting met koningswater (aqua regia, HNO<sub>3</sub>/HCl) het meest gebruikelijk, ondanks dat met deze ontsluitingsmethode doorgaans geen volledige ontsluiting wordt verkregen. Elementen die zijn ingesloten in hechte kristalstructuren worden niet in oplossing gebracht. Methoden voor totaalontsluiting waarbij o.a. waterstoffluoride wordt gebruikt, worden niet verder in beschouwing genomen, omdat er van uit gegaan wordt dat elementen in kristalstructuren toch niet biologisch beschikbaar zijn en vanwege de schadelijke eigenschappen van waterstoffluoride.

## Instrumentele analysemethoden

Er zijn een aantal technieken om de parameters in de destrukaten te meten:

- atomaire absorptie spectrometrie (AAS)  
met vlamtechniek (F-AAS) of grafietoven techniek (GF-AAS ook wel ET-AAS),
- atomaire emissie spectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP-AES) en
- massaspectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP-MS).
- specifiek voor kwik AAS of atomaire fluorescentie spectrometrie (AFS) met koude damp techniek
- specifiek voor arseen AAS met de hydridegeneratietechniek.

Andere technieken (bijv. energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF en een aantal spectrofotometrische methoden) zijn buiten beschouwing gelaten, omdat ze onvoldoende gevoelig en/of minder algemeen gangbaar zijn in testlaboratoria.

Voor compost als meststof is in de bovenste van onderstaande tabellen per metaal het maximaal toegestane gehalte aangegeven. Dit is het gehalte dat met de analysemethode nog goed moet kunnen worden gemeten. Aangezien de meetonzekerheid bij de bepaling van zware metalen en arseen aanzienlijk kan zijn, wordt aanbevolen om methoden te gebruiken die in staat zijn om 1/10 van dit maximale gehalte kwantitatief te kunnen meten. In een aantal recente NEN-normen worden indicaties gegeven van bepalingsgrenzen van de instrumentele meetmethoden waaruit op basis van gangbare condities bij analyse de corresponderende bepalingsgrenzen in mg/kg ds zijn berekend volgens NEN 6950:2005. Voor ICP-MS waren geen gegevens beschikbaar voor bodem/slib in NEN normen, daarom zijn deze gegevens ontleent aan Horizontaal project rapportages. De berekende ondergrenzen zijn weergegeven in de onderste van onderstaande tabellen. Daaruit blijkt dat voor compost niet alle instrumentele technieken toereikend zijn om voor elk element de bepalingsgrens van 1/10 van de grenswaarde te halen. Voor andere meststoffen kan de vereiste LOQ anders zijn. Om deze reden wordt voorgesteld om de mogelijkheid tot gebruik van alle vier technieken open te houden en de keuze niet vooraf te beperken tot één techniek.

*Indicatieve waarden vereiste bepalingsgrenzen op basis van compost.*

element	maximaal toegestaan gehalte in compost <sup>1</sup> (mg/kg ds)	maximaal toegestaan gehalte in grond met 2% humus <sup>1</sup> (mg/kg ds)	vereiste LOQ = 1/10 maximaal gehalte (mg/kg ds)
As	15	16	1,6
Cd	1,0	0,44	0,044
Cr	50	50	5,0
Cu	90	16	1,6
Ni	20	10	1,0
Pb	100	52	5,2
Zn	290	53	5,0
Hg	0,3	0,2	0,02

*1: Info P. Hotsma, LNV*

*Berekende bepalingsgrenzen verschillende instrumentele technieken.*

element	NEN 6964:2005 GFAAS <sup>2</sup> (mg/kg ds)	NEN 6965:2005 FAAS <sup>3</sup> (mg/kg ds)	NEN 6966:2005 ICP-AES <sup>3</sup> (mg/kg ds)	Horizontal CSS99027 ICP-MS <sup>4</sup> (mg/kg ds)
As	0,12	40	8	0,8 – 2,2
Cd	0,02	2	0,4	0,01 – 0,04
Cr	0,12	20	0,8	0,1 – 0,3
Cu	0,12	10	1,2	0,6 – 1,5
Ni	0,12	20	3	0,06 – 0,16
Pb	0,12	20	8	0,02 – 0,08
Zn	0,12	2	0,8	0,07 – 0,3
Hg	-	-	-	0,01 – 0,03

2: bij 1 g gedroogd monster en 5x verdunning; 1 x 20 µl

3: bij 1 g gedroogd monster en verstuiving 5x verdunning

4: methode CSS99027 uit EU-project “Horizontal” ingediend als CEN norm

#### Geschiktheid van geselecteerde methoden voor meststoffen

Meststoffen omvatten een grote diversiteit aan matrices. Naast milieumatrices en bouwmaterialen/afvalstoffen kunnen dit ook nog van groente/fruit afgeleide producten zijn. Voor milieumatrices (bodem, sediment, zuiveringsslib) en voor bouwmaterialen/afvalstoffen bestaan koepelnormen (resp. NEN 6950/2005 en NEN 6952/2005) die ook een groot deel van de meststofmatrices afdekken. Uitgangspunten uit deze twee koepelnormen zijn daarom ook relevant voor meststoffen. Matrices als stoomschillen en cacaodoppen vallen echter in principe buiten de scope van de koepelnormen. Er wordt aangenomen dat dit meer werkveld bepaald (milieu vs. voeding) is dan technisch. Voor de uiteindelijke instrumentele meting zijn de technieken voor beide werkvelden gelijk. Voor de ontsluiting zijn er wel verschillen ten aanzien van de destructievloeistof. Bij milieumatrices is dit HNO<sub>3</sub>/HCl (aqua regia), bij voedingsmatrices wordt uitgegaan van HNO<sub>3</sub> (EN13805:2002). Dit laatste omdat dit beter geschikt is voor oxidatie van organische stof. De vraag is of de aqua regia (HNO<sub>3</sub>/HCl) ontsluiting ook niet geschikt zou kunnen zijn voor de afvalstromen uit de voedings/farma industrie. In NEN-EN 13650:2001 en ook in de voorgestelde generieke methode vanuit het Horizontal project “Draft horizontal aqua regia digestion” [3] wordt namelijk een toepassingsgebied beschreven dat naast grond, compost, slib en afval ook “biowaste” omvat. Onder deze laatste noemer zouden stoomschillen, tarwegistconcentraat e.d. geschaard kunnen worden. Het kritische onderdeel in de NEN-EN 13650:2001 en de “Horizontal methode” is de hoeveelheid organische stof die bij biowaste relatief hoog kan zijn. Bij hogere organisch stof gehalten wordt voorgeschreven om meer HNO<sub>3</sub> te gebruiken. Hiermee dient bij toepassing van aqua regia ontsluiting dus rekening te worden gehouden. In NEN 6961:2005 (ontsluiting HNO<sub>3</sub>/HCl voor milieumatrices) wordt dit ook expliciet beschreven.

Op basis van bovenstaande mag worden aangenomen dat, rekening houdend met de beperkingen ten aanzien van organisch stofgehalte, NEN 6961:2005 op dit moment de meest generieke ontsluiting-methode is die de veelheid aan meststofmatrices het best afdekt. Dit ondanks het feit dat compost en

biowaste niet expliciet onder het toepassingsgebied genoemd worden. De beschreven technieken (reflux/open systeem en magnetron/gesloten systeem) zijn gangbaar in testlaboratoria. Het heeft ook de voorkeur om voor meststoffen in beginsel uit te gaan van één norm voor de ontsluiting. In NEN 6961:2005 staan geen prestatiekenmerken genoemd. Hiervoor wordt verwezen naar de normen voor de instrumentele meting van de destruataten. Voor meting van de destruataten zijn er na de voorselectie van geharmoniseerde analysemethoden voor de zware metalen (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn; dus geen Hg) vier opties (NEN 6964, 6965, 6966 en NEN-EN-ISO 17294-2:2004, zie bijlage 2). In principe kunnen al deze vier opties geschikt zijn voor de analyse van de destruataten, afhankelijk van de vereiste bepalingsgrens van het monster. Indien de vereiste bepalingsgrens met een analysetechniek niet kan worden gehaald, dan kan voor een andere, meer gevoelige en/of minder (matrix)storingsgevoelige analysetechniek worden gekozen. Dit is in lijn met koepelnorm 6950:2005.

De bepaling van kwik valt buiten de scope van de hierboven genoemde vier opties. Voor ontsluiting/extractie kan wel dezelfde generieke procedure worden toegepast, maar de meting vindt plaats met een aparte methode op basis van koude damp techniek gevolgd door AAS of AFS. De meest recente gestandaardiseerde methode hiervoor is NEN-ISO 16772:2004.

#### Beschikbare prestatiekenmerken

- F-AAS (NEN 6965:2005): In deze norm wordt een indicatie gegeven van de onderste bepalingsgrens (zie tabel 2). Verder worden geen prestatiekenmerken vermeld. Bij gebruik van deze methode zullen deze dus per meststofmatrix door middel van analyse van kwaliteitcontrole monsters op relevante niveaus moeten worden vastgesteld, tenzij deze data al binnen het laboratorium beschikbaar zijn.
- GF-AAS (NEN 6964:2005): In deze norm wordt een indicatie gegeven van de onderste bepalingsgrens (zie tabel 2). Verder worden geen prestatiekenmerken vermeld. Bij gebruik van deze methode zullen deze dus per meststofmatrix door middel van analyse van kwaliteitcontrole monsters op relevante niveaus moeten worden vastgesteld, tenzij deze data al binnen het laboratorium beschikbaar zijn.
- ICP-AES (NEN 6966:2005): In deze norm wordt een indicatie gegeven van de onderste bepalingsgrens (zie tabel 2). Voor 2 meststofmatrices (grond en zuiveringsslib) zijn tevens de reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënten ( $VC_R$ ) gegeven. Deze zijn als volgt:

element	grond mg/kg ds	grond $VC_R$ (n=9)	zuiveringsslib mg/kg ds	zuiveringsslib $VC_R$ (n=9)
Cd	8.0	7.3	1.7	25
Cr	184	6.1	40	10
Cu	160	6.6	442	5.0
Ni	52	11	27	13
Pb	268	8.3	206	6.0
Zn	1015	12	1011	5.0

Voor overige meststofmatrices en bij sterk afwijkende niveaus, zullen aanvullend prestatiekenmerken dienen te worden vastgesteld.

- ICP-MS (NEN-EN-ISO 17294-2:2004): Bij de omschrijving van het toepassingsgebied is aangegeven dat de elementen ook kunnen worden gemeten in destruaten van slib en sediment, wanneer rekening wordt gehouden met mogelijke interferenties. Prestatiekenmerken worden echter alleen gegeven voor water en niet voor slib/sediment. In NEN-EN 13346:2000 wordt aangegeven dat ICP-MS voor slib een aantal beperkingen heeft die deze techniek minder geschikt maken voor slib analyse dan ICP-AES. Dit zal naar alle waarschijnlijkheid ook voor een aantal andere meststofmatrices gelden. Aanbevolen wordt om ICP-MS wel op te nemen als mogelijke optie, maar dat toepassing alleen mogelijk is na gedegen evaluatie van geschiktheid vooral ten aanzien van het vóórkomen van eventuele interferenties. Ook hier geldt dus dat prestatiekenmerken per meststofmatrix door middel van analyse van kwaliteitscontrole monsters op relevante niveaus moeten worden vastgesteld, tenzij deze data al binnen het laboratorium beschikbaar zijn.
- CV-AAS of AFS (kwik) (NEN-ISO 16772:2004): De bepalingsgrens die in deze norm wordt beschreven is 0,1 mg/kg of lager voor de matrix grond. De interlaboratorium reproduceerbaarheid (CVR) is 22% (n=11) en 9% (n=11) voor grond met gehalten van respectievelijk 0,4 en 12 mg/kg.

#### Overige beschikbare prestatiekenmerken

In de gestandaardiseerde methoden aanbevolen voor analyse van meststoffen zijn prestatiekenmerken beperkt vastgesteld en niet dekkend voor de grote variëteit aan meststofmatrices. Er zijn een aantal oudere standaardmethoden beschikbaar, elk voor een beperktere scope, die technisch grotendeels gelijk zijn aan de hierboven vermelde meer generieke methoden. Hierin worden wel prestatiekenmerken genoemd. Omdat de methoden inhoudelijk weinig verschillen, geven deze normen een indicatie van spreiding die te verwachten is bij gebruik van de generieke methoden. De reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënten (CVR) voor een aantal element/matrix/concentratie combinaties zoals vastgesteld in interlaboratorium studies is opgenomen in bijlage 3. Afhankelijk van niveau, element, matrix en de dataset loopt de spreiding uiteen van kleiner dan 10% tot > 100%. Dit betekent dat de meetonzekerheid van de analyse van zware metalen en arseen in meststoffen groot kan zijn. Om deze reden wordt aanbevolen om methode-LOQs te eisen die aanzienlijk lager liggen (op ééntiende) dan het gehalte dat correspondeert met de toetswaarde voor maximale vrucht. Voor de handhaving is het bij de interpretatie in de praktijk van belang dat naast het analyseresultaat (in mg/kg ds) verkregen na analyse van een monster meststof, ook de meetonzekerheid van het analyseresultaat en het gebruik van de meststof(fen) (hoeveel kg/ha/jr) in beschouwing worden genomen. Bij resultaten “< LOQ” dient te worden nagegaan of de LOQ adequaat is om toetsing aan de maximale vrucht mogelijk te maken.

**Conclusie:** Voor geen van de huidige gestandaardiseerde analysemethoden zijn voldoende prestatiekenmerken beschikbaar om aan de hand van de opgestelde criteria de geschiktheid van deze methoden aan te tonen voor de grote verscheidenheid aan meststofmatrices. Dit betekent dat test laboratoria de geschiktheid van de hieronder voorgestelde analysemethoden per meststofmatrix voor elk element in het betreffende meetbereik zullen moeten vaststellen.

Er wordt aanbevolen om mee te gaan met de trend om gestandaardiseerde methoden voor specifieke element/matrix combinaties te vervangen door modulaire methoden voor ontsluiting/extractie en instrumentele meting. Voor ontsluiting/extractie is een geharmoniseerde methode beschikbaar (NEN 6965:2005) die algemeen geschikt wordt geacht. Voor de instrumentele meting van As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn kunnen vier technieken worden gebruikt. Welke techniek(en) geschikt is/zijn, hangt af

van de noodzakelijke bepalingsgrens en storingsgrenzen tijdens de meting. Voor elk van de vier instrumentele technieken is een geharmoniseerd voorschrift van recente datum beschikbaar. Voor kwik is een aparte methode noodzakelijk. In de tabel hieronder zijn de normen voor analyse van zware metalen en arseen samengevat

Element	Methode	Opmerkingen
Ontsluiting/extractie As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn	NEN 6961 :2005 Milieu - Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur (koningswater) voor de bepaling van geselecteerde elementen in water, waterbodem, slib, slibhoudend water, luchtstof, grond en bouwstoffen	Let op expliciete opmerkingen in deze norm m.b.t. monsters met hoog gehalte aan organische stof
Instrumentele analyse As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	NEN 6964:2005 Milieu - Analyse van geselecteerde elementen in water, eluaten en destruatens - Atomaire absorptiespectrometrie met grafietoventechniek  NEN 6965:2005 Milieu - Analyse van geselecteerde elementen in water, eluaten en destruatens - Atomaire-absorptiespectrometrie met vlamtechniek  NEN 6966:2005 Milieu - Analyse van geselecteerde elementen in water, eluaten en destruatens - Atomaire emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma  NEN-EN-ISO 17294-2:2004 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: determination of 62 elements	De gevoeligheid (LOQ) kan ontoereikend zijn voor bepaalde elementen in meststoffen die in grote hoeveelheden (kg/ha/jr) worden gebruikt  De gevoeligheid (LOQ) kan ontoereikend zijn voor bepaalde elementen in meststoffen die in grote hoeveelheden (kg/ha/jr) worden gebruikt  Mogelijk beperkt geschikt voor meststofmatrices. Geen prestatiekenmerken beschikbaar voor meststofmatrices.
Hg	NEN-ISO 16772:2004 Bodem - Bepaling van het gehalte aan kwik in koningswater bodemextracten met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie met koude damp of atomaire fluorescentiespectrometrie met koude damp	

## Annex I.VIII Organische micro's

De organische parameters die in meststoffen gemeten moeten worden zijn:

- Dioxines, PCDD/F
- Organochloor bestrijdingsmiddelen, OCB's (bevattende HCH's, drin's en DDT)
- Polychloorbifenylen, PCB's
- Polycyclische aromatische koolwaterstoffen, PAK's
- Minerale olie, MO

Normen voor deze parameters zijn veelal gebaseerd op milieu, afval en in mindere mate voeding. Er zijn dan ook geen methoden aangetroffen die specifiek voor meststoffen zijn bedoeld. Wel zijn voor de meeste parameters methoden aangetroffen die geschikt zijn voor één of meer van de meststofcategorieën, in het bijzonder voor de matrices compost en zuiveringsslib uit de categorie "organische meststoffen", en grond uit de categorie "overige organische meststoffen". Dit betekent dat op voorhand geen geschikte genormeerde methoden beschikbaar zijn voor de bepaling van organische micro's in het merendeel van de genoemde meststoffen. Hoewel de verwachting is dat sommige bestaande methoden zullen voldoen voor meerdere meststofmatrices, zal in bijna alle gevallen alsnog moeten worden vastgesteld of de voorgestelde methode inderdaad toepasbaar is. Hieronder wordt een overzicht gegeven van alle genormeerde methoden, met een korte beschrijving ervan, die in het kader van deze inventarisatie zijn beoordeeld.

Ten aanzien van de standaardisatie van analysemethoden wordt opgemerkt dat er een verschuiving is naar "multi-methoden", en naar "horizontale" en "modulaire" voorschriften. Veel van de oudere voorschriften richten zich op één groep analyten in één matrix waardoor er niet alleen veel voorschriften bestaan, maar er ook een ongewenste divergentie optreedt tussen overeenkomstige bepalingsmethoden voor verschillende matrices. Dit is onderkend vanuit de werkgroepen op het gebied van harmonisatie en standaardisatie (o.a. in het Actieprogramma Normalisatie en Validatie van Milieumeetmethoden (ANVM)) en heeft geleid tot de opzet van modulaire methoden. Ook op EU niveau wordt een horizontale, modulaire aanpak gevolgd wat tot uitdrukking komt in het Europese "HORIZONTAL" project. In het kader van dit project worden methoden ontwikkeld die geschikt zijn voor een brede range aan materialen en producten, en aansluiten bij bestaande voorschriften voor bijvoorbeeld monsterneming. Ook meststoffen bestaan uit een brede range van materialen en producten en dus ligt het voor de hand aan te sluiten bij methoden die juist bedoeld zijn voor een grotere verscheidenheid aan matrices en minder bij methoden die in het verleden mogelijk geoptimaliseerd zijn voor één matrix – analyt combinatie.

Uiteraard heeft het de voorkeur te kiezen voor methoden die al uitgebreid gevalideerd zijn, zodat bekend is wat de eigenschappen van de methode zijn. Van de meeste methoden, zeker die van voor het jaar 2000, is echter geen of slechts beperkt informatie beschikbaar over prestatiekenmerken zoals juistheid, reproduceerbaarheid, lineariteit, selectiviteit en robuustheid. Detectielimieten en bepaalbaarheidsgrenzen zijn wel vaker bekend maar hebben uiteraard betrekking op matrices waarvoor de methode bedoeld is, zelden of nooit een mestmatrix (uitzondering (zuivering)slib en compost). Is van een voorgestelde methode vastgesteld dat deze voldoet voor een bepaalde mestmatrix dan dienen de prestatiekenmerken alsnog te worden bepaald. In bijlage 2 is een overzicht opgenomen van alle relevante genormeerde methoden vanaf het jaar 2000 en waarin diverse kenmerken van de methode zijn vermeld. De gevonden gegevens hebben geleid tot de volgende keuzes voor de bepaling van



organische parameters in meststoffen. Deze keuzes worden in deze bijlage en in bijlage 2 verder toegelicht.

Parameter	Voorstel methode (zie onderstaande paragrafen voor verduidelijking)
Dioxines	BT/TF151 WI CSS99045 (2007), “Soils, sludges and treated biowaste – Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass spectrometry (GC/HRMS)”
PCB/OCB	BT/TF 151 WI CSS99016 (2007), “Soils, sludges and treated bio-waste – Determination of polychlorinated biphenyls – Method by GC-MS and GC-ECD”; met een uitbreiding voor OCB’s op basis van NEN 6970, -6972 en -6980  of  NEN 6980: 2006, “Bodem - Kwantitatieve bepaling van het gehalte van Organochloor Bestrijdingsmiddelen (OCB), polychloorbifenylen (PCB) en matig-vluchtige chloorbenzenen met gaschromatografie” in combinatie met, NEN 6970: 2006, “Koepelnorm voor bepaling van organische componenten in grond, waterbodem en bouwstof(grond)”
PAK	BT/TF151 WI CSS99015 (2007), “Soils, sludges and traeted bio-waste – Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Method by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC)”.
Minerale olie	NEN 6970: 2006, “Koepelnorm voor bepaling van organische componenten in grond, waterbodem en bouwstof(grond)” in combinatie met, NEN-6978: 2006, “Bodem - Kwantitatieve bepaling van het gehalte aan minerale olie met gaschromatografie”.

#### *Annex I.VIII.1 Dioxines*

In de EG-verordening betreffende meststoffen (EG verordening nr. 2003/2003) is geen methode opgenomen voor de bepaling van het gehalte dioxines. Ook zijn er geen NEN-, CEN- of ISO-normen of EPA methoden beschikbaar voor de bepaling van het gehalte dioxines in meststoffen algemeen, of specifieke categorieën van meststoffen. Een uitzondering vormt een recente CEN norm die geschikt is voor zuiverings-slib en compost. Normen die betrekking hebben op de bepaling van het gehalte dioxines zijn zonder uitzondering van toepassing op milieumatrices, afval of vetrijke voeding.

Momenteel zijn voor de bepaling van dioxines de volgende genormaliseerde methoden beschikbaar:

- BT/TF151 WI CSS99045: 2007.en: Soils, sludges and treated biowaste – Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass spectrometry (GC/HRMS). Beschrijving: This European standard specifies a method for quantitative determination of 17 2,3,7,8-chlorine substituted dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in soil, sludge and biowaste using liquid column chromatographic clean-up methods and GC/HRMS. The limit of detection is depends on the kind

of sample, the congener, the equipment used and the quality of chemicals used for extraction and clean-up. Under the quality requirements specified in this European standard, limits of detection better than 1 ng/kg should be achieved. This method is „performance based“. It is permitted to modify the method if all performance criteria given in this method are met. In principle this method can also be applied for sediments, mineral wastes and for vegetation. It is the responsibility of the user of this European standard to validate the application for these matrices.

- NEN-EN 1948-2: 2006.en: Emissies van stationaire bronnen - Bepaling van de concentratie aan PCDD's/PCDF's en dioxine-achtige PCB's - Deel 2: Extractie en opwerking van PCDD's/PCDF's (Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs). Beschrijving: This European Standard specifies the extraction and clean-up procedures of the sampled PCDDs/PCDFs. It is an integral part of the complete measurement procedure. The use of the other two parts EN 1948-1:2006 and EN 1948-3:2006 describing sampling or identification and quantification, respectively, is necessary for the determination of the PCDDs/PCDFs. This European Standard has been designed to measure PCDD/PCDF concentrations at about 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> in stationary source emissions. This European Standard specifies both method validation and a framework of quality control requirements which shall be fulfilled by any PCDD/PCDF extraction and clean-up methods to be applied. Although this European Standard is primarily developed and validated for gaseous streams emitted by waste incinerators, the practical experience shows that it can be applied for wide concentration ranges and various emission sources. The procedure described in the three parts of EN 1948:2006 specifies requirements which shall be met in order to measure the 17 congeners necessary to calculate the total I-TEQ (see Table A.1 of EN 1948-1:2006). Besides the determination of PCDDs/PCDFs the described measurement methods are suitable for determination of other low-volatile substances, e.g. of dioxin-like PCBs although no validated performance characteristics are available yet.
- NEN-EN 1948-3: 2006.en: Emissie van stationaire bronnen - Bepaling van de concentratie aan PCDD's en PCDF's en dioxine-achtige PCB's - Deel 3: Identificatie en kwantificering van PCDD's en PCDF's (Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs). Beschrijving: This European Standard specifies the identification and quantification procedures of the sampled PCDDs/PCDFs. Purified extracts are analyzed using gas chromatography in combination with high-resolution mass spectrometry. Zie ook NEN-EN 1948-2.
- NEN-ISO 18073: 2004.en: Water - Bepaling van tetra- tot octa-gechloroerde dioxinen en furanen - Methode met isotoopverduunning-HRGC/HRMS (Water quality - Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans - Method using isotope dilution HRGC/HRMS). Beschrijving: This International Standard specifies a method for the determination of the 17 2,3,7,8-substituted tetra- to octa-chlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in waters and waste waters (containing less than 1% by mass solids) using high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). The detection limits and quantitation levels in this method are usually dependent on the level of interferences rather than instrumental limitations. The method detection limit (MDL) for 2,3,7,8-TCDD has been determined as 4,4 pg/l based on this method using a sample volume of 1L. Lower detection limits may be achieved by using a larger sample volume. This method is "performance based". The analyst is permitted to modify the method to overcome interferences or lower the cost of measurements, provided that all performance criteria in this International Standard are met. The requirements for establishing method equivalency are given.

- EPA 8290: 1994.en: Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS). Beschrijving: This method provides procedures for the detection and quantitative measurement of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (tetra- through octachlorinated homologues; PCDDs), and polychlorinated dibenzofurans (tetra- through octachlorinated homologues; PCDFs) in a variety of environmental matrices and at part-per-trillion (ppt) to part-per-quadrillion (ppq) concentrations. The analytical method calls for the use of high-resolution gas chromatography and high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) on purified sample extracts. An optional method for reporting the analytical results using a 2,3,7,8-TCDD toxicity equivalency factor (TEF) is described. The sensitivity of this method is dependent upon the level of interferences within a given matrix. The calibration range of the method for a 1 L water sample is 10 to 2000 ppq for TCDD/TCDF and PeCDD/PeCDF, and 1.0 to 200 ppt for a 10 g soil, sediment, fly ash, or tissue sample for the same analytes. This procedure uses matrix specific extraction, analyte specific cleanup, and HRGC/HRMS analysis techniques. If interferences are encountered, the method provides selected cleanup procedures to aid the analyst in their elimination.
- EPA 1613-B: 1997.en: Tetra - through Octa - Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS (Revision B). Beschrijving: Method 1613 was developed for isomer-specific determination of the 2,3,7,8-substituted, tetra- through octa-chlorinated, dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in aqueous, solid and tissue matrices by isotope dilution, high resolution capillary column gas chromatography (HRGC)/high resolution mass spectrometry (HRMS). See EPA 8290, with revisions for QA/QC measures and detection limits.

Voor de bepaling van dioxines zijn methoden beschikbaar voor de matrices rookgassen (in feite een bepaling in vlieg-as op filters), water, grond, slib en verwerkt biologisch afval zoals compost. Al deze methoden zijn gebaseerd op een isolatie van dioxines uit de matrix gevolgd door een zuivering en analyse met gaschromatografie gekoppeld met hoge-resolutie massaspectrometrie (GC/HRMS). Isotoopverdunding wordt toegepast om de kwaliteit van de individuele bepalingen te kunnen waarborgen. Al deze methoden zijn in feite vergelijkbaar en door de verregaande zuivering en de HRMS analyse zowel specifiek en selectief. Bio-assays zoals de CALUX assay, worden gebruikt als screeningsmethode voor dioxines in voeding, zijn ook getest voor andere (milieu)matrices, maar zijn hier buiten beschouwing gelaten. Voor de bepaling van dioxines in meststoffen wordt voorgesteld:

- BT/TF151 WI CSS99045 (2007): Soils, sludges and treated biowaste – Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass spectrometry (GC/HRMS). Beschrijving: Deze Europese standaard methode is ontwikkeld in het kader van het Europese “HORIZONTAL” project uitgaande van bestaande analysemethoden voor dioxines. Na een evaluatie waarin o.a. de robuustheid van de nieuwe methode is vastgesteld is de methode internationaal breed gevalideerd. De methode beschrijft de bepaling van de 17 2,3,7,8-gesubstitueerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen en dioxine-achtige polychloorbifenylen in grond, slib, verwerkt biologisch afval en aanverwante matrices met behulp extractie, zuivering d.m.v. kolomchromatografie en instrumentele analyse met GC/HRMS. De detectielimiet van de methode is afhankelijk van de matrix, de dioxine congener en de kwaliteit van de opwerking, maar een limiet van 1 ng/kg is haalbaar. De methode is in principe ook geschikt voor de analyse van sediment, minerale afvalstoffen en vegetatie, maar is daarvoor niet gevalideerd.

## *Annex I.VIII.II Polychloorbifenylen en organochloor bestrijdingsmiddelen*

Polychoorbifenylen (PCB's) en organochloor bestrijdingsmiddelen (OCB's) zijn samen genomen omdat ze gezamenlijk bepaald (kunnen) worden. In de EG-verordening betreffende meststoffen (EG verordening nr. 2003/2003) is geen methode opgenomen voor de bepaling van het gehalte PCB's/OCB's. Ook zijn er geen NEN-, CEN- of ISO-normen of EPA methoden beschikbaar voor de bepaling van het gehalte PCB's/OCB's in meststoffen algemeen, of specifieke categorieën van meststoffen. Een uitzondering vormt een recente CEN norm die geschikt is voor de bepaling van PCB's in zuiveringsslib en compost. Normen die betrekking hebben op de bepaling van het gehalte PCB's/OCB's zijn voornamelijk van toepassing op milieumatrices, afval en voedingsmatrices.

Momenteel zijn voor de bepaling van PCB/OCB de volgende genormaliseerde methoden beschikbaar:

- ISO/DIS 8260: 2008.en: Milk and milk products -- Determination of organochlorine pesticides and polychlorobiphenyls -- Method using capillary gas-liquid chromatography with electron-capture detection. Beschrijving: In ontwikkeling, niet gepubliceerd. Technical Committee 34/SC 5, publication date 2008.
- BT/TF 151 WI CSS99016: 2007.en: Soils, sludges and treated bio-waste – Determination of polychlorinated biphenyls – Method by GC-MS and GC-ECD. Beschrijving: This European standard, developed in the framework HORIZONTAL, specifies a method for quantitative determination of seven selected polychlorinated biphenyls (PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153 and -180) in soil, sludge, sediments, suspended solids and treated biowaste using GC/MS and GC/ECD. The content of this European Standard is identical to EN 15308 and is therefore applicable to waste. The limit of detection is dependent on the determinants, the equipment used, the quality of chemicals used for the extraction of the sample and the clean up of the extract. Under the conditions specified in this European Standard, limits of detection of 1 µg/kg on a dry matter basis may be achieved.
- ISO 17858: 2007.en: Water quality - Determination of dioxin-like polychlorinated biphenyls - Method using gas chromatography/mass spectrometry. Beschrijving: This International Standard specifies a method for the determination of dioxin-like tetra- to hepta-chlorinated biphenyls (PCBs) in waters and wastewaters (containing less than 1 % suspended solids) using high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). The method is optimized for dioxin-like PCBs, but can include other co-planar compounds such as polychlorinated dioxins and furans (PCDDs/PCDFs) and polychlorinated naphthalenes (PCNs). This method can be used to determine dioxin-like PCBs in other matrices (e.g. biota, sediments, air); however, additional clean-up steps and techniques can be required for samples with high organic loadings. This method is applicable to the twelve non- and mono-ortho PCBs designated by the World Health Organization, as well as to other PCBs and co-planar compounds. The detection limits and quantification levels in this method are dependent on the level of interferences as well as instrumental limitations.
- NEN-EN 12393-1: 2007 Ontw.en: Plantaardige voedingsmiddelen - Meervoudig-residumethoden voor de gaschromatografische bepaling van pesticideresidu's - Deel 1: Algemene overwegingen (Foods of plant origin - Multiresidue methods for the gas chromatographic determination of pesticide residues - Part 1: General considerations). Beschrijving: This European Standard gives general considerations for the determination of pesticide residues in foods of plant origin. Each method described in this European Standard is suitable for identifying and quantifying a definite range of those organohalogen, and/or organophosphorus and/or organonitrogen pesticides which occur as residues in foodstuffs of plant origin. This European Standard contains five methods that have been subjected to interlaboratory studies and/or are adopted throughout Europe. The

applicability of the five methods for residue analysis of organohalogen, organophosphorus and organonitrogen pesticides, respectively, is given for each method.

- NEN-EN 12393-2: 2007 Ontw.en: Plantaardige voedingsmiddelen - Meervoudig-residumethoden voor de gaschromatografische bepaling van pesticideresidu's - Deel 2 : Extractie- en clean-up methoden (Foods of plant origin - Multiresidue methods for the gas chromatographic determination of pesticide residues - Part 2: Methods for extraction and clean-up). Beschrijving: This European Standard specifies methods for the extraction and clean-up of food samples of plant origin for quantitative determination of pesticide residues. Different solvents can be used for this purpose. These pesticide residues are generally associated with other co-extracted compounds which would interfere in the analysis. To purify the crude extracts to be analyzed, several techniques can be used. This standard contains the following extraction and clean-up methods: Extraction with acetone, liquid-liquid partition with dichloromethane and clean-up on a silica gel/charcoal column: Extraction with acetone and liquid-liquid partition with dichloromethane/light petroleum and clean-up on Florisil: Extraction with acetone, liquid-liquid partition with dichloromethane or cyclohexane/ethyl acetate and clean-up with gel permeation and silica gel chromatography: Extraction with ethyl acetate and clean-up by gel permeation chromatography. This European Standard specifies the details of the five methods for the extraction and the clean-up of food samples of plant origin. A table providing the couples (matrix/pesticide) which have been submitted to collaborative studies and a list of indicative applicability of the method to different pesticides are given for each method, wherever possible.
- NEN-EN 12393-3: 2007 Ontw.en: Plantaardige voedingsmiddelen - Meervoudig-residumethoden voor de gaschromatografische bepaling van pesticideresidu's - Deel 3: Bepaling en conformiteitstesten (Foods of plant origin - Multiresidue methods for the gas chromatographic determination of pesticide residues - Part 3: Determination and confirmatory tests). Beschrijving: This European Standard gives guidance on some recommended techniques for the determination of pesticide residues in non-fatty foods and on confirmatory tests. The identity of any observed pesticide residue is confirmed, particularly in those cases in which it would appear that the maximum residue limit has been exceeded.
- NEN 6980: 2006 Ontw.nl: Bodem - Kwantitatieve bepaling van het gehalte van Organochloor Bestrijdingsmiddelen (OCB), polychloorbifenylen (PCB) en matig-vluchtige chloorbenzenen met gaschromatografie (Soil quality - Quantitative determination of the content of organochlorine insecticides, chlorobenzenes and polychlorine biphenyls by using gas chromatography). Beschrijving: Deze norm beschrijft een methode voor de bepaling van de gehalten aan PCB/OCB en chloorbenzenen in grond, waterbodemmonsters en bouwstof (grond). De norm is bedoeld om te worden toegepast op monsterextracten die zijn verkregen na monsterneming, monstervoorbehandeling, extractie en zuivering. De normen die betrekking hebben op de monsterneming, voorbewerking, extractie en zuivering staan beschreven in de koepelnorm Ontw. NEN 6970.
- NEN 6972: 2006 Ontw.nl: Bodem - Aceton/petroleumetherextractie voor de bepaling van organische componenten (Soil quality - Extraction with acetone and petroleum ether for the determination of organic components). Beschrijving: Deze norm beschrijft een methode van de monstervoorbewerking en extractie met aceton en petroleumether. De methode is bedoeld om te worden toegepast op grond, waterbodem en bouwstof(grond). Het verkregen extract is geschikt voor het bepalen van het gehalte aan PAK, minerale olie, OCB, PCB en EOX.
- NEN 6970: 2006 Ontw.nl: Koepelnorm voor bepaling van organische componenten in grond, waterbodem en bouwstof(grond) (Umbrella standard for the determination of organic components

in soil, water soils and building material (soil)). Beschrijving: In deze koepelnorm worden matrixspecifieke methoden beschreven voor de bepaling van het gehalte van organische componenten. Deze norm is van toepassing op alle soorten grond, waterbodem en grond zijnde bouwstof. In deze norm zijn de verschillende routes voor de bepaling van het gehalte aan organische componenten in grond, waterbodem en bouwstof (grond) weergegeven. De uiteindelijke bepalingsgrens is onder andere afhankelijk van de gebruikte apparatuur, de matrix en de analyse omstandigheden. De organische componenten waarop deze koepelnorm betrekking heeft zijn PAK, MO, OCB, PCB, matig-vluchtige chloorbenzenen, EOX, VAK en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen.

- NEN-EN 15308: 2005 Ontw.en: Karakterisering van afval - Bepaling van geselecteerde polychloorbifenylen (PCB) in vast afval, grond en slib door gebruik van capillaire gaschromatografie met elektronen-invangdetectie of massaspectrometrische detectie (Characterization of waste - Determination of selected polychlorinated biphenyls (PCB) in solid waste, soil and sludge by using capillary gas chromatography with electron capture or mass spectrometric detection). Beschrijving: This document specifies a method for quantitative determination of seven polychlorinated biphenyl congeners (PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153 and -180) in solid waste including sludge and soil using high-resolution gas chromatography with electron capture or mass spectrometric detection. The method is optimized for the above-mentioned congeners, but may include other PCB. The detection limits and quantification levels in this method are dependent on sample intake, the level of interferences as well as instrumental limitations. Under the conditions specified in this standard, minimum concentrations of individual PCB congeners equal or above 0.01 mg/kg dry matter can typically be determined with no interferences present.
- NEN-ISO 10382: 2003.nl: Bodem - Bepaling van organochloorbestrijdingsmiddelen en polychloorbifenylen - Gaschromatografische bepaling met elektronen-invangdetectie (Soil quality - Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls -- Gas-chromatographic method with electron capture detection). Beschrijving: This International Standard specifies a method for quantitative determination of seven polychlorinated biphenyls and seventeen organochlorine pesticides in soil. This International Standard is applicable to all types of soil. Under the conditions specified in this International Standard, limits of detection of 0.1 ug/kg to 4 ug/kg dry matter can be achieved
- ISO 14181: 2000.en: Animal feeding stuffs - Determination of residues of organochlorine pesticides - Gas chromatographic method. Beschrijving: Gives guidance on some recommended techniques for the determination of pesticide residues in animal feeding stuffs and on confirmatory tests. The identity of any observed pesticide residue is confirmed, particularly in those cases in which it would appear that the maximum residue limit has been exceeded
- ISO 3890-1: 2000.en: Milk and milk products -- Determination of residues of organochlorine compounds (pesticides) - Part 1: General considerations and extraction methods. Beschrijving: Gives general considerations for the determination of pesticide residues in milk and milk products. The method described in this standard is suitable for identifying and quantifying a definite range of organochlorine pesticides that occur as residues in milk and milk products. In general fat is isolated or extracted from the products followed by a clean-up with gel permeation chromatography.
- ISO 3890-2: 2000.en: Milk and milk products - Determination of residues of organochlorine compounds (pesticides) - Part 2: Test methods for crude extract purification and confirmation. Beschrijving: Gives guidance on some recommended techniques for the further purification and

determination of pesticide residues in extracts from milk and milk products and on confirmatory tests. The identity of any observed pesticide residue is confirmed, particularly in those cases in which it would appear that the maximum residue limit has been exceeded

- NEN-EN-ISO 15318: 1999.nl: Celstof, papier en karton - Bepaling van 7 gespecificeerde polychloorbifenylen (PCB) (Pulp, paper and board - Determination of 7 specified polychlorinated biphenyls (PCB)). Beschrijving: Gives guidance on a test method which permits the determination of seven specified PCBs in pulp, paper and board. Annex A gives a procedure for estimating the total content of PCB from the congener content.
- NEN-EN 1528-1: 1997.en: Vetrijke voedingsmiddelen - Bepaling van pesticiden en polychloorbifenylen (PCB's) - Deel 1: Algemeen (Fatty food - Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCB's) - Part 1: General). Beschrijving: Specifies methods for the determination of residues of pesticides and polychlorinated biphenyls (PBCs) in fatty food. Each method described in this standard is suitable for identifying and quantifying a definite range of those non-polar organochlorine and/or organophosphorus pesticides which occur as residues in fats and oils as well as in the fat portion of fat-containing foodstuffs, both of either animal or vegetable origin. The PCB indicator congeners selected for the enforcement of maximum residue limits (MRLs) are determined along with the organochlorine pesticides.
- NEN-EN 1528-2: 1997.en: Vetrijke voedingsmiddelen - Bepaling van pesticiden en polychloorbifenylen (PCB's) - Deel 2: Extractie van vet, pesticiden en PCB's en bepaling van het vetgehalte (Fatty food - Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCB's) - Part 2: Extraction of fat, pesticides and PCBs, and determination of fat content). Beschrijving: Specifies a range of analytical procedures for extracting the fat portion containing the pesticide polychlorinated biphenyl (PCB) residues from different groups of fat-containing foodstuffs.
- NEN-EN 1528-3: 1997.en: Vetrijke voedingsmiddelen - Bepaling van pesticiden en polychloorbifenylen (PCB's) - Deel 3: Opzuiveringsmethoden (Fatty food - Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCB's) - Part 3: Clean-up methods). Beschrijving: Specifies the details for the clean-up of fats and oils or the isolated fat portion, respectively, using techniques such as liquid/liquid partition, adsorption or gel permeation column chromatography. The applicable usage of the methods is given in detail in each method described.
- NEN-EN 1528-4: 1997.en: Vetrijke voedingsmiddelen - Bepaling van pesticiden en polychloorbifenylen (PCB's) - Deel 4: Bepaling, bevestigingsmethoden, diversen (Fatty food - Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) - Part 4: Determination, Confirmatory tests, miscellaneous). Beschrijving: Gives guidance on some recommended techniques for the determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in fatty foodstuffs and on confirmatory tests and lists a clean-up procedure for the removal of the bulk of lipids when analyzing large quantities of fat.
- ISO 6468: 1996.en: Water quality -- Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes -- Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction. Beschrijving: Describes a method for determining certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls (PCBs) and chlorobenzenes in drinking water, ground water, surface waters and waste waters. The method is applicable to samples containing up to 0.05 g/l of suspended solids.
- EPA 8270-rev3: 1996: Semi-volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Beschrijving: Method 8270 is used to determine the concentration of a large number of semi-volatile organic compounds, including the PAH, PCB and OCB, in extracts prepared from many types of solid waste matrices, soils, air sampling media and water samples. In

most cases method 8270 is not appropriate for the quantitation of multi-component analytes, e.g., Aroclors, Toxaphene, Chlordane, etc., because of limited sensitivity for those analytes.

- EPA 8082: 1996: Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography. Beschrijving: Method 8082 is used to determine the concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) as Aroclors or as individual PCB congeners in extracts from solid and aqueous matrices. Gas chromatography with capillary columns and electron capture detectors (ECD) or electrolytic conductivity detectors (ELCD) is used. Aqueous samples are liquid-liquid extracted with methylene chloride, solid samples are extracted with hexane-acetone (1:1) or methylene chloride-acetone (1:1).
- EPA 8081: 1996: Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography. Beschrijving: Method 8081 is used to determine the concentrations of various organochlorine pesticides in extracts from solid and liquid matrices using capillary columns with electron capture detectors (ECD). The analysis of PCBs should be undertaken using EPA method 8082, which includes specific cleanup and quantitation procedures designed for PCB analysis. Liquid samples are extracted at neutral pH with methylene chloride, solid samples are extracted with hexane-acetone (1:1) or methylene chloride-acetone (1:1). A variety of cleanup steps may be applied to the extract, depending on the nature of the matrix interferences and the target analytes. Suggested cleanups include alumina, florisil, silica gel, gel permeation chromatography, and sulfur.
- EPA 4020: 1996: Screening for Polychlorinated Biphenyls by Immunoassay. Beschrijving: Method 4020 is a procedure for screening soils and non-aqueous waste liquids to determine when total polychlorinated biphenyls (PCBs) are present at concentrations above 5, 10 or 50 mg/kg. Using the test kit from which this method was developed, >95% of soil samples containing 0.625 ppm or less of PCBs will produce a negative result in the 5 ppm test configuration. Using another commercially available test kit, 97% of soil samples containing 0.25 ppm or less of PCBs will produce a negative result in the assay and more than 99% of the samples containing 1.0 ppm or more will produce a positive result.

Genormeerde methoden voor PCB's of de combinatie PCB's/OCB's zijn beschikbaar voor milieumatrices, afval en voeding. Analooq aan de dioxines is binnen het Europese "HORIZONTAL" project een methode voor PCB's ontwikkeld op basis van bestaande methoden en gevalideerd voor de bepaling in grond, slib en verwerkt biologisch afval. Omdat de methode identiek is aan EN 15308 is ze ook geschikt voor overige vaste afvalstoffen. Daarom is de voorgestelde methode voor PCB's in meststoffen:

- BT/TF 151 WI CSS99016 (2007): Soils, sludges and treated bio-waste – Determination of polychlorinated biphenyls – Method by GC-MS and GC-ECD. Beschrijving: De methode beschrijft de bepaling van de 7 indicator PCB's (PCB-28, -52, -101, -118, -138 en -180) in grond, slib, gesuspendeerde vaste stoffen en verwerkt biologisch afval met gaschromatografie gekoppeld met massaspectrometrie (GC/MS) of elektronen-invangst detectie (GC/ECD). De detectielimiet van de methode is afhankelijk van de matrix, de PCB congeneer en de kwaliteit van de analyse, maar een limiet van 1 µg/kg is haalbaar. De methode is in principe ook geschikt voor de analyse van andere PCB congenereen maar is daarvoor niet gevalideerd. De methode is eveneens geschikt voor de analyse van andere vaste afvalstoffen (EN 15308) maar is daarvoor eveneens niet gevalideerd.

Hoewel in bovenstaande methode geen sprake is van OCB's is de verwachting dat deze relatief eenvoudig toegevoegd kunnen worden. In BT/TF 151 WI CSS99016 wordt voor elke matrix de



extractie en opwerkingsmethoden aangegeven. In veel gevallen blijkt deze overeen te komen met die in NEN 6970 en -6972 die de extractie en opwerking beschrijven voor de bepaling van PCB's en OCB's in grond, sediment en bouwstoffen. De bijbehorende instrumentele analyse van de PCB's en OCB's is vastgelegd in NEN 6980. De voorgestelde methode voor de bepaling van PCB's/OCB's in meststoffen is daarom:

- BT/TF 151 WI CSS99016 (2007), Soils, sludges and treated bio-waste – Determination of polychlorinated biphenyls – Method by GC-MS and GC-ECD; met een uitbreiding voor OCB's op basis van NEN 6970, -6972 en -6980. Beschrijving: Hoewel in dit document alleen gekeken is naar de geschiktheid van bestaande genormeerde methoden, en het niet de bedoeling is “nieuwe” methoden te ontwikkelen, zou een beperkte aanpassing van de methode voor de OCB's overwogen moeten worden. Indien het niet gewenst is een aanpassing in een bestaande methode door te voeren dan is onderstaande combinatie een alternatief voorstel. Bij deze tweede keus bestaat er een aanmerkelijk risico dat deze tekort zal schieten in de analyse van matrices met een hoog organisch gehalte zoals compost.
- NEN 6980: 2006, Bodem - Kwantitatieve bepaling van het gehalte van Organochloor Bestrijdingsmiddelen (OCB), polychloorbifenyleen (PCB) en matig-vluchtige chloorbenzenen met gaschromatografie in combinatie met,
- NEN 6970: 2006 Koepelnorm voor bepaling van organische componenten in grond, waterbodem en bouwstof(grond).

#### *Annex I.VIII.III Polycyclische aromatische koolwaterstoffen*

In de EG-verordening betreffende meststoffen (EG verordening nr. 2003/2003) is geen methode opgenomen voor de bepaling van het gehalte PAK's. Ook zijn er geen NEN-, CEN- of ISO-normen of EPA methoden beschikbaar voor de bepaling van het gehalte PAK's in meststoffen algemeen, of specifieke categorieën van meststoffen. Een uitzondering vormt een recente CEN norm die geschikt is voor zuiverings-slib en compost. Normen die betrekking hebben op de bepaling van het gehalte PAK's zijn voornamelijk van toepassing op milieumatrices en afval. Momenteel zijn voor de bepaling van PAK's de volgende genormaliseerde methoden beschikbaar:

- ISO/CD 24054: 2009 Ontw.en: Animal and vegetable fats and oils - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) - Method using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Beschrijving: In ontwikkeling, niet gepubliceerd. Technical Committee 34/SC 11, target publication date: 2009-11-30.
- ISO/CD 28540: 2008 Ontw.en: Determination of 16 polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in water -- Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS). Beschrijving: In ontwikkeling, niet gepubliceerd. Technical Committee 147/SC 2, publication date 2008.
- BT/TF151 WI CSS99015: 2007.en: Soils, sludges and treated bio-waste – Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Method by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC). Beschrijving: This European Standard, developed in the framework Horizontal, specifies the quantitative determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soil, sludge, sediments, suspended solids and treated bio-waste using GC/MS and HPLC-UV-DAD/FLD covering a wide range of PAH contamination levels. The limit of detection is dependent on the determinants, the equipment used, the quality of chemicals used for the extraction of the sample and the clean up of the extract. Typically a lower limit of 0,01 mg/kg on a

dry matter basis may be ensured for each individual PAH. The method is based on the NEN-EN-15527.

- NEN 7331: 2007.nl: Bitumen en bitumenhoudende materialen - Bepaling van de gehalten aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) en aan benzeen, toluen, ethylbenzeen en xyleen (BTEX) - Gaschromatografische methode met massaspectrometrische detectie (Bitumen and bitumen containing materials - Determination of the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) - Gas-chromatographic method with mass spectrometric detection). Beschrijving: Deze norm beschrijft twee methoden voor de bepaling van de gehalten aan PAK en een methode voor de bepaling van de gehalten aan benzeen, toluen, ethylbenzeen en xyleen (BTEX) met gaschromatografie met massaspectrometrische detectie (GC MS). De norm is bedoeld om te worden toegepast op bitumen en bitumenhoudende materialen. In een aantal gevallen kan aanvullende analyse met hogedruk vloeistofchromatografie (HPLC) nodig zijn voor het bepalen van een aantal componenten. Voor de bepaling van PAK wordt een meervoudige vloeistof vloeistofextractie gebruikt voor het verwijderen van interferenties.
- NEN 6977: 2006 Ontw.nl: Bodem - Kwantitatieve bepaling van het gehalte van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) met hogedruk vloeistofchromatografie (HPLC) (Soil quality - Quantitative determination of the content of polycyclic aromatic hydrocarbons by using high-pressure liquid gaschromatography). Beschrijving: Deze norm beschrijft een methode voor de bepaling van het gehalte aan PAK in grond, waterbodem en bouwstof (grond) met behulp van hogedruk vloeistofchromatografie (HPLC). De norm is bedoeld om te worden toegepast op monsterextracten die zijn verkregen na monsterneming, monstervoorbehandeling, extractie en zuivering. De normen die betrekking hebben op de monsterneming, voorbereiding, extractie en zuivering staan beschreven in de koepelnorm Ontw. NEN 6970.
- NEN 6972: 2006 Ontw.nl: Bodem - Aceton/petroleumetherextractie voor de bepaling van organische componenten (Soil quality - Extraction with acetone and petroleum ether for the determination of organic components). Beschrijving: Deze norm beschrijft de monstervoorbereiding en extractie met aceton en petroleumether die is bedoeld om te worden toegepast op grond, waterbodem en bouwstof (grond). Het verkregen extract is geschikt voor het bepalen van het gehalte aan PAK, minerale olie, OCB, PCB en EOX.
- NEN 6971: 2006 Ontw.nl: Bodem - Acetonextractie voor de bepaling van organische componenten (Soil - Extraction with acetone for the determination of organic components). Beschrijving: Deze norm beschrijft een methode voor de acetonextractie voor de bepaling van het gehalte aan PAK, VAK en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen (HKW). De methode is bedoeld om te worden toegepast op grond en bouwstof (grond). De methode is ook geschikt voor de bepaling van PAK in waterbodem. De norm is bedoeld om te worden toegepast op monsters die zijn verkregen na monsterneming en monstervoorbehandeling. De normen die betrekking hebben op de monsterneming en voorbereiding staan beschreven in de koepelnorm Ontw. NEN 6970.
- NEN 6970: 2006 Ontw.nl: Koepelnorm voor bepaling van organische componenten in grond, waterbodem en bouwstof (grond) (Umbrella standard for the determination of organic components in soil, water soils and building material (soil)). Beschrijving: In deze koepelnorm worden matrixspecifieke methoden beschreven voor de bepaling van het gehalte van organische componenten. Deze norm is van toepassing op alle soorten grond, waterbodem en grond zijnde bouwstof. In deze norm zijn de verschillende routes voor de bepaling van het gehalte aan organische componenten in grond, waterbodem en bouwstof (grond) weergegeven. De uiteindelijke bepalingsgrens is onder andere afhankelijk van de gebruikte apparatuur, de matrix en

de analyse omstandigheden. De organische componenten waarop deze koepelnorm betrekking heeft zijn: PAK, MO, PCB, EOX, organochloor bestrijdingsmiddelen (OCB), matig-vluchtige chloorbenzenen, en vluchtige aromatische en gehalogeneerde koolwaterstoffen (VAK/VCK).

- NEN-EN 15527: 2006 Ontw.en: Karakterisering van afval - Bepaling van polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) in afval met behulp van gaschromatografie en massaspectrometrie (GC/MS) (Characterization of waste - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in waste using gas chromatography mass spectrometry (GC/MS)).  
Beschrijving: This document specifies the quantitative determination of 16 PAH according to the priority list of the Environmental Protection Agency (EPA, 1982). This document is applicable for wastes such as contaminated soil, sludge and rubble, bitumen or waste containing bitumen. This document describes a gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS). Under the conditions specified in this document, a lower limit of application of 0.01 mg/kg (for each individual PAH) and 0,1 mg/kg (sum of 16 PAH) can be ensured (expressed as dry matter).
- NEN-ISO 18287: 2006.en: Bodem - Bepaling van polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) - Gaschromatografische methode met massaspectrometrische detectie (GC-MS) (Soil quality - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) - Gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)). Beschrijving: Identical to NEN-EN-15527.
- NEN-ISO 7981-1: 2005.en: Water - Bepaling van polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) - Deel 1: Bepaling van zes PAK met hoge prestatiedunnelaagchromatografie met fluorescentiedetectie na vloeistof-vloeistofextractie (Water quality - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) - Part 1: Determination of six PAH by high-performance thin-layer chromatography with fluorescence detection after liquid-liquid extraction). Beschrijving: This part of ISO 7981 specifies the determination of six selected PAH in drinking water by high-performance thin-layer chromatography with fluorescence detection after liquid-liquid extraction. The six PAH are: fluoranthene, benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene, benzo(k)fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, and benzo(ghi)perylene. A screening method is described to exclude those samples containing less than 20% of a reporting limit value. A quantitative method is with a working range of 40 to 240 ng/l (sum of 6 PAH) is described for results above the reporting limit. With some modifications, this method is also applicable for the analysis of ground waters and moderately polluted surface waters.
- NEN-ISO 7981-2: 2005.en: Water - Bepaling van polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) - Deel 2: Bepaling van zes PAK met hogeprestatievloeistofchromatografie met fluorescentiedetectie na vloeistof-vloeistofextractie (Water quality - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) - Part 2: Determination of six PAH by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection after liquid-liquid extraction). Beschrijving: This part of ISO 7981 specifies the determination of six selected PAH in drinking, mineral and table waters and ground and surface waters in mass concentrations above 5 ng/l, by high-performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection after liquid-liquid extraction. The six PAH are the same as in part 1 of this method. With some modification, this method is also applicable for the analysis of moderately polluted waste waters.
- NEN-EN-ISO 17993: 2004.en: Water - Bepaling van 15 polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) in water met HPLC met fluorescentiedetectie na vloeistof-vloeistof extractie (Water quality - Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction). Beschrijving: This International Standard specifies a method using high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection after liquid-liquid extraction for the determination of 15 selected PAH

in drinking and ground water in mass concentrations greater than 5 ng/l (for each single compound) and surface waters in mass concentrations above 10 ng/l. This method is, with some modification, also suitable for the analysis of wastewater. This method may be applicable to other PAH, provided the method is validated for each case.

- NEN 5710:2003 Ontw.nl: Bodem, bouwmaterialen en waterbodem - Bepaling van de gehalten aan tien (zestien) polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) in grond met on-line zuivering en hogedruk-vloeistofchromatografie (HPLC) (Soil, Building materials and sediment - Determination of the contents of (sixteen) ten polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soil by on-line purification and high pressure liquid chromatography (HPLC)). Beschrijving: Beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van de gehalten aan (zes)tien polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) in grondmonsters met behulp van on-line zuivering en hogedruk-vloeistofchromatografie. De voornorm is van toepassing op alle grondsoorten, bouwmaterialen en waterbodemonsters zoals genoemd in koepelnorm Ontw. NEN 6970.
- NEN 5771: 1999.nl: Bodem - Waterbodem - Bepaling van de gehalten aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen met hogedruk-vloeistofchromatografie (Soil - Sediment - Determination of the content of polycyclic aromatic hydrocarbons by high pressure liquid chromatography). Beschrijving: Deze norm beschrijft een methode voor de bepaling van de gehalten aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) in waterbodemonsters met behulp van hoge-druk-vloeistof chromatografie (HPLC). De aantoonbaarheidsgrens van deze methode voor individuele verbindingen bedraagt 0,01 tot 0,1 mg/kg op basis van droge stof, afhankelijk van de verbinding en de gebruikte toestellen. De norm is zowel van toepassing voor de bepaling van de 12 PAK's genoemd in de Derde Nota Waterhuishouding als voor de 10 PAK's waarvoor referentiewaarden voor multifunctionele bodemkwaliteit zijn geformuleerd.
- NEN 5731: 1998.nl: Bodem - Bepaling van de gehalten aan tien polycyclische aromatische koolwaterstoffen in grond met behulp van hogedruk-vloeistofchromatografie (Soil - Determination of the content of ten polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by high pressure liquid chromatography). Beschrijving: Deze norm beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van de gehalten aan tien polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) in grondmonsters met behulp van hogedruk-vloeistof chromatografie (HPLC). De norm is van toepassing op alle soorten grond. De aantoonbaarheidsgrens van de methode voor individuele verbindingen bedraagt 0,01 tot 0,1 mg/kg op basis van droge stof, afhankelijk van de verbinding, de matrix en de gebruikte toestellen.
- ISO 13877: 1998.en: Bodem - Bepaling van PAK - Methode met hoge-prestatie vloeistofchromatografie (Soil quality - Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons - Method using high-performance liquid chromatography). Beschrijving: Describes two methods for quantitative determination of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in soil.
- EPA 8270-rev3: 1996: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Beschrijving: Method 8270 is used to determine the concentration of a large number of semivolatile organic compounds, including the polycyclic aromatic hydrocarbons, in extracts prepared from many types of solid waste matrices, soils, air sampling media and water samples. In most cases method 8270 is not appropriate for the quantitation of multicomponent analytes, e.g., Aroclors, Toxaphene, Chlordane, etc., because of limited sensitivity for those analytes.
- EPA 4035: 1996: Soil Screening for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Immunoassay. Beschrijving: Method 4035 is a procedure for screening soils to determine whether the sum polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) is present at concentrations above 1 mg/kg. Method

4035 provides an estimate for the concentration of PAHs by comparison with a PAH standard. Using the test kit from which this method was developed, >95% of samples confirmed to have concentrations of PAHs below detection limits will produce a negative result in the 1 ppm test configuration. The commercial PAH kit used for evaluation of this method is most sensitive to the three- and four-ring PAH and also recognizes most of the five and six ring PAH. Although the action level of the test may vary from site to site, the test should produce internally consistent results at any given site.

Genormeerde bepalingmethoden voor polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) zijn beschikbaar voor milieumatrices, bouwstoffen en afval. Analoog aan de dioxines en PCB's is ook voor PAK's een Europese "HORIZONTAL" methode ontwikkeld op basis van bestaande methoden en gevalideerd voor grond, slib en verwerkt biologisch afval zoals compost. Omdat de methode gebaseerd is op EN 15527 is ze ook geschikt voor overige vaste afvalstoffen. De voorgestelde methode voor de bepaling van PAK's in meststoffen is:

- BT/TF151 WI CSS99015 (2007): Soils, sludges and treated bio-waste – Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Method by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC). Beschrijving: De methode beschrijft de bepaling van de 16 EPA PAK in grond, slib, sediment en bewerkt biologisch afval met GC/MS, of vloeistofchromatografie met ultra-violet, diode-array of fluorescentie detectie (HPLC-UV-DAD/FLD). De detectielimiet van de methode is afhankelijk van het type monster, de betreffende PAK en de gebruikte apparatuur, maar een limiet van 10 µg/kg is haalbaar. De methode is eveneens geschikt voor de analyse van andere vaste afvalstoffen (EN 15527) maar is daarvoor niet gevalideerd. De extractie en opwerking van de "horizontal" methoden voor PCB's en PAK's vertonen onderling een grote mate van overeenkomst, maar ook met de NEN 6970 en -6972. Bij de modulaire NEN methoden wordt NEN 6977 toegevoegd voor de instrumentele analyse van PAK met HPLC in monsterextracten verkregen via NEN 6970 of -6972. De overeenkomsten in extractie en opwerking zijn interessant omdat dit binnen de geselecteerde methoden voor de organische micro's kan leiden tot een effectieve modulaire aanpak.

#### *Annex I.VIII.IV Minerale olie*

In de EG-verordening inzake meststoffen (EG verordening nr. 2003/2003) is geen methode opgenomen voor de bepaling van het gehalte minerale olie. Ook zijn er geen NEN-, CEN- of ISO-normen of EPA methoden beschikbaar voor de bepaling van het gehalte minerale olie in meststoffen algemeen, of specifieke categorieën van meststoffen. Normen die betrekking hebben op de bepaling van het gehalte minerale olie zijn zonder uitzondering van toepassing op milieumatrices en afval. Er zijn weliswaar enkele (oude) methoden voor de bepaling in slib waaronder zuiverings-slib, maar deze zijn gebaseerd op hexaan of petroleum-ether extraheerbare verbindingen en dus niet specifiek voor minerale olie. Momenteel zijn voor de bepaling van minerale olie de volgende genormaliseerde methoden beschikbaar:

- NEN 7330:2001/C1:2007 nl: Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen - Bepaling van het gehalte van organische componenten - Algemene aanwijzingen (Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials - Analysis of organic components - General instructions). Beschrijving: Deze norm geeft algemene aanwijzingen voor de bepaling van polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK),

polychloorbifenylen (PCB), extraheerbaar organohalogeene verbindingen (EOX), minerale olie en vluchtige aromatische koolwaterstoffen (VAK) in uitloogexperimenten van grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen.

- NEN 6970: 2006 Ontw.nl: Koepelnorm voor bepaling van organische componenten in grond, waterbodem en bouwstof(grond) (Umbrella standard for the determination of organic components in soil, water soils and building material (soil)). Beschrijving: In deze koepelnorm worden matrixspecifieke methoden beschreven voor de bepaling van het gehalte van organische componenten. Deze norm is van toepassing op alle soorten grond, waterbodem en grond zijnde bouwstof. In deze norm zijn de verschillende routes voor de bepaling van het gehalte aan organische componenten in grond, waterbodem en bouwstof (grond) weergegeven. De uiteindelijke bepalingsgrens is onder andere afhankelijk van de gebruikte apparatuur, de matrix en de analyse omstandigheden. De organische componenten waarop deze koepelnorm betrekking heeft zijn: PAK, MO, PCB, EOX, organochloor bestrijdingsmiddelen (OCB), matig-vluchtige chloorbenzenen, en vluchtige aromatische en gehalogeneerde koolwaterstoffen (VAK/VCK).
- NEN-6972: 2006 Ontw.nl: Bodem - Aceton/petroleumetherextractie voor de bepaling van organische componenten (Soil quality - Extraction with acetone and petroleum ether for the determination of organic components). Beschrijving: Deze norm beschrijft een methode van de monstervoorbewerking en extractie van grond, waterbodem of bouwstof(grond) met aceton en petroleumether. Het verkregen extract is geschikt voor het bepalen van het gehalte aan PAK, MO, OCB, PCB en EOX.
- NEN-6978: 2006 Ontw.nl: Bodem - Kwantitatieve bepaling van het gehalte aan minerale olie met gaschromatografie (Soil quality - Quantitative determination of the content of mineral oil by using gas chromatography). Beschrijving: Deze norm beschrijft een methode voor de bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond, waterbodem en bouwstof (grond) met gaschromatografie, uitgaande van geëxtraheerde en gezuiverde monsters. De norm is bedoeld om te worden toegepast op monsterextracten die zijn verkregen na monsterneming, monstervoorbehandeling, extractie en zuivering. De normen die betrekking hebben op de monsterneming, voorbewerking, extractie en zuivering staan beschreven in de koepelnorm Ontw. NEN 6970.
- NEN-EN 14039:2004.en: Karakterisering van afval - Bepaling van het gehalte aan minerale olie van C10 tot C40 door gaschromatografie (Characterization of waste - Determination of hydrocarbon content in the range of C10 to C40 by gas chromatography). Beschrijving: This document specifies a method for the quantitative determination of the hydrocarbon content (C10 to C40) in solid waste by gas chromatography. It is applicable to a hydrocarbon content between 100 and 10,000 mg/kg on dry matter basis. Using this standard all hydrocarbons with a boiling range of approximately 175 °C to 525 °C, e.g. n-alkanes, isoalkanes, cycloalkanes, alkyl benzenes, alkyl naphthalenes and polycyclic aromatic compounds are determined as hydrocarbons, provided they do not adsorb on the Florisil column during clean-up. Volatile hydrocarbons cannot be quantitatively determined using this standard.
- NEN-EN-14345:2004.en: Karakterisering van afval - Bepaling van het gehalte aan minerale olie door gravimetrie (Characterization of waste - Determination of hydrocarbon content by gravimetry). Beschrijving: This document specifies a gravimetric method for the determination of the hydrocarbon content in solid waste. It is applicable to hydrocarbon content greater than 0,5 % (m/m) on dry matter basis. This method does not permit to provide qualitative information on the nature and the source of the hydrocarbons.
- ISO 16703: 2004: Soil quality -- Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography. Beschrijving: ISO 16703:2004 specifies a method for the quantitative

determination of the mineral oil (hydrocarbon) content in field-moist soil samples by gas chromatography. The method is applicable to mineral oil contents between 100 and 10,000 mg/kg soil, on dry matter basis, and can be adapted to lower detection limits. ISO 16703:2004 is applicable to the determination of all hydrocarbons with a boiling range of 175 °C to 525 °C, n-alkanes, isoalkanes, cycloalkanes, alkylbenzenes, alkyl-naphthalenes and polycyclic aromatic compounds, provided that they are not absorbed on the specified column during the clean-up procedure. ISO 16703:2004 is not applicable to the quantitative determination of hydrocarbons <C10 originating from gasolines. On the basis of the peak pattern of the gas chromatogram some qualitative information on the composition of the contamination can be achieved.

- NEN-EN-ISO 9377-1:2000 Ontw.en: Water - Bepaling van de minerale-olie-index - Deel 1: Methode met vloeistofextractie en gravimetrie (Water quality - Determination of hydrocarbon oil index - Part 1: Method using solvent extraction and gravimetry). Beschrijving: Specifies a method for the determination of the hydrocarbon oil index in waters after extraction and gravimetry. The method may be applied to all types of water, applicable to concentrations above 5 mg/l. The method is suitable for the determination of high boiling hydrocarbon oils (boiling point >250°C, e.g. oil, lubricants). The mass concentration of animal and vegetable fat shall not supersede 150 mg/l because at higher values the absorption capacity of the florisil may be insufficient.
- NEN-EN-ISO 9377-2:2000.en: Water - Bepaling van de minerale-olie-index - Deel 2: Methode met vloeistofextractie en gaschromatografie (Water quality - Determination of hydrocarbon oil index - Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography). Beschrijving: Specifies a method for the determination of the hydrocarbon oil index in water by means of gas chromatography. The method is suitable for surface water, waste water and water from sewage treatment plants and allows the determination of a hydrocarbon oil index in concentrations above 0.1 mg/l.
- NEN-EN-ISO 9377-4:1999 Ontw.en: Waterkwaliteit - Bepaling van de minerale olie index - Deel 4: Methode met vloeistofextractie en gaschromatografie (Water quality - Determination of hydrocarbon oil index - Part 4: Method using solvent extraction and gas chromatography). Beschrijving: Specifies a method for the determination of the hydrocarbon oil index in water by means of gas chromatography. The method is suitable for drinking, surface, waste water and water from sewage treatment plants and allows the determination of a hydrocarbon oil index in concentrations above 0,1 mg/l. The method does not apply to the quantitative determination of the content of volatile mineral oil. On the basis of the peak pattern of the gas chromatogram some qualitative information on the composition of the mineral oil contamination can be derived.
- NEN 5719:1999.nl: Bodem - Voorbehandeling van waterbodemonsters (Soil - Pretreatment of sediment samples). Beschrijving: Beschrijft de werkwijze voor de voorbehandeling van waterbodemonsters. De norm is van toepassing op de bepaling van organische (kool)stof, calciumcarbonaat, lutum, zware metalen, PAK, MO, OCB, PCB en EOX. Uitgangspunt voor de toepasbaarheid is sterke adsorptie analyten aan de waterbodem (verdelingscoëfficiënt  $K_{\text{bodem/water}} \gg 10$ ).
- NEN 5733:1997.nl: Bodem - Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond en waterbodem met gaschromatografie (Soil - Determination of mineral oil content in soil and sediments with gas chromatography). Beschrijving: Deze norm beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond- en waterbodemonsters met gaschromatografie. De norm is van toepassing op alle grondsoorten en waterbodem. Minerale olie is een methodebepaalde parameter, hiermee ligt de extractieprocedure vast. Uit onderzoek is gebleken dat met de beschreven methode in het algemeen een aantoonbaarheidsgrens van 15 mg/kg op basis

van droge stof haalbaar is, met uitzondering van veen. Voor veenmonsters wordt de aantoonbaarheidsgrens bepaald door het humusgehalte. De bovengrens van de methode, zonder verdunning van het monsterextract, bedraagt 10.250 mg/kg op basis van droge stof. De norm is niet van toepassing op de bepaling van het gehalte aan vluchtige bestanddelen van minerale olie.

- NEN 6671:1994.nl: Afvalwater en slib - Gravimetrische bepaling van het gehalte aan petroleumether extraheerbare oliën en vetten - Soxhlet extractie (Waste water and sludge - Gravimetric determination of petroleum ether extractable oil and fat content - Soxhlet extraction). Beschrijving: De norm beschrijft een gravimetrische methode voor de bepaling van de na aanzuren in water onoplosbare, met petroleumether extraheerbare bestanddelen van water. Met deze methode kunnen gehalten vanaf circa 5 mg/l worden bepaald. De norm is van toepassing op alle soorten afvalwater en slib. Met de beschreven methode worden dierlijke, plantaardige en minerale oliën en vetten, alsmede vetzuren, zepen, wassen en sommige kleurstoffen bepaald. De norm is niet van toepassing bij een hoog gehalte aan minerale olie.
- NEN 6672:1994.nl: Afvalwater - Gravimetrische bepaling van het gehalte aan petroleumether extraheerbare oliën en vetten - Directe extractie (Test methods for waste water - Gravimetric determination with petroleum extractable oil and fat content - Direct extraction). Beschrijving: Deze norm beschrijft een gravimetrische methode voor de bepaling van de met petroleumether extraheerbare bestanddelen in water. Met deze methode kunnen gehalten vanaf ca. 3 mg/l worden bepaald. De norm is van toepassing op afvalwater dat slechts in geringe mate is verontreinigd. Met de beschreven methode worden dierlijke, plantaardige en minerale oliën en vetten, en zwavelverbindingen, complexe aromatische verbindingen, chloorkoolwaterstof derivaten, vetzuren, zepen, wassen, en sommige kleurstoffen bepaald. Bij hogere gehalten aan minerale olie moet rekening worden gehouden met lagere terugvindpercentages. Het zwevende stofgehalte moet kleiner zijn dan 100 mg/l en/of het chloride gehalte moet kleiner zijn dan 100 mg/l.
- EPA 9071-rev2: 1998: n-Hexane extractable material (HEM) for sludge, sediment and solid samples. Beschrijving: Method 9071 may be used to quantify low concentrations of oil and grease in soil, sediments, sludges, and other solid materials amenable to chemical drying and solvent extraction with n-hexane. "Oil and grease" refers to substances, including biological lipids and mineral hydrocarbons, that have similar physical characteristics and common solubility in an organic extracting solvent. As such, oil and grease is an operationally defined parameter, the results will depend entirely on the extracting solvent and method of extraction. Method 9071 employs n-hexane as the extraction solvent with Soxhlet extraction and the results of this method are appropriately termed "n-hexane extractable material (HEM). Method 9071 is suitable for extracting relatively non-volatile hydrocarbons, vegetable oils, animal fats, waxes, soaps, greases, biological lipids, and related materials. Method 9071 is not recommended for measuring materials that volatilize at temperatures below 85°C.
- EPA 8440: 1996: Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons by Infrared Spectrophotometry. Beschrijving: Method 8440 is used for the measurement of total recoverable petroleum hydrocarbons (TRPHs) extracted with supercritical carbon dioxide from sediment, soil and sludge samples. Method 8440 is not applicable to the measurement of gasoline and other volatile petroleum fractions, because of evaporative losses, and can detect TRPHs at concentrations of 10 mg/L in extracts, equivalent to 10 mg/kg in soils. Soil samples are extracted with supercritical carbon dioxide using Method 3560. Interferences are removed with silica gel, either by shaking the extract with loose silica gel, or by passing it through a silica gel solid-phase extraction cartridge. After infrared (IR) analysis of the extract, TRPHs are quantitated by direct comparison with standards.



- EPA 4030: 1996: Soil Screening for Petroleum Hydrocarbons by Immunoassay. Beschrijving: Method 4030 is a procedure for screening soils to determine whether total petroleum hydrocarbons (TPH) are likely to be present. Depending on the testing product selected, the method may be used to determine if TPH is present at concentrations above 5, 25, 100, or 500 mg/kg. Using the test kit from which this method was developed, 95 % of samples containing 25 ppm or less of TPH will produce a negative result in the 100 ppm test configuration. Although the action level of the test may vary from site to site, the test should produce internally consistent results at a particular site.

Normen die betrekking hebben op de bepaling van minerale olie zijn zonder uitzondering van toepassing op milieumatrices, bouwstoffen of afval. Uit die normen blijkt dat de bepaling van minerale olie zich heeft ontwikkeld van een gravimetrische methode waarmee alleen een totaalgehalte kan worden bepaald, naar een gaschromatografische methode waarmee nog steeds een totaalgehalte wordt bepaald, maar die veel meer mogelijkheden biedt voor karakterisering. Tussen beide methoden in is een spectrofotometrische infrarood methode toegepast die echter door het gebruik van volledig gehalogeneerde oplosmiddelen niet meer wordt toegepast. Afgezien van het principe van detectie zijn de afzonderlijke methoden min of meer gelijk, extractie met een apolair oplosmiddel gevolgd door een zuivering met florisil. Koepelnorm NEN 6970, die ook al ter sprake kwam bij de PCB's, OCB's en PAK's, is ook geschikt voor de bepaling van minerale olie in alle soorten grond, waterbodem en bouwstof. De aanvullende NEN 6978 beschrijft een gaschromatografische methode voor de bepaling van het gehalte minerale olie in extracten van NEN 6970. De voorgestelde methode voor de bepaling van minerale olie in meststoffen is:

- NEN 6970: 2006, Koepelnorm voor bepaling van organische componenten in grond, waterbodem en bouwstof(grond) in combinatie met,
- NEN-6978: 2006, Bodem - Kwantitatieve bepaling van het gehalte aan minerale olie met gaschromatografie. De detectielimiet of bepalingsgrens is afhankelijk van de gebruikte apparatuur, de matrix en de kwaliteit van de analyse maar 10 mg/kg is wel haalbaar. In tegenstelling tot de voorgestelde methoden voor PCB's en PAK's is de methode voor minerale olie niet getest voor verwerkte biologische afvalstoffen zoals compost. In het ANVM programma is echter wel onderzoek gedaan naar de bepaling van minerale olie in bodem met een hoog organisch stof gehalte zoals veen. Als gevolg van de beperkte capaciteit van de zuivering (florisil) ontstaan daarbij problemen. Naar verwachting zal dit ook het geval zijn bij monsters die dierlijke of plantaardige vetten bevatten. Net als hiervoor wordt nogmaals opgemerkt dat de primaire extractie van de PCB, OCB, PAK en MO bepaling, of nu wordt gekozen voor de "horizontale" methode of de NEN 6970 een grote mate van overeenkomst vertonen en uitnodigen ook bij de analyse van organische micro's in meststoffen een modulaire aanpak te hanteren.

## Annex II Overzicht prestatiekenmerken van methoden

### Annex II.I Overzicht gestandaardiseerde analysemethoden voor zware metalen en arseen (ISO, EN, NEN normen).

jaar	norm	element	matrix	techniek	LOD	eenheid	opmerking
1979	NEN 6447:1979 nl	elementen	silb, silbhoudend water	ontsluiting salpeterzuur/perchlorzuur			alleen ontsluiting
1981	NEN 6464:1981 nl	elementen	silb, silbhoudend water	ontsluiting salpeterzuur/zwavelzuur			alleen ontsluiting
1986	ISO 8288:1986	Ni, Cu, Zn, Cd, Pb (Co)	water (tevens eluaten uit NEN-EN 12506)	F-AAS			
1991	NEN 5760:1991 nl	As	grond	H-AAS	0,1	mg/kg ds	zie ook opmerking bij NEN-EN-ISO 11969:1997 nl
1993	NEN 6432:1993 nl	As	water	H-AAS			beschrijft aanpassingen op bestaande normen voor water mbt monstervolume en aanzuring, vh. monster
1994	NPR 6593:1994 nl	Ni, Zn, Cu, As, Cd	regenwater				
1995	ISO 11466:1995	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn (en andere elementen)	soil and similar (<20% OC)	ontsluiting koningswater			
		geen As, Hg					
1995	NEN-EN-ISO 5951:1995 nl	Cd	water (na geschikte ontsl, silb, sediment)	AAS			
1997	NEN 6445:1997 nl	Hg	water, silbhoudend water	AAS			
1997	NEN 7320:1997	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn (en andere anorg. Stoffen)	eluaten (uittogd karakteristieken bouwmaterialen/afvalstoffen)	norm beschrijft welke norm te kiezen voor analyse van monsters verkregen volgens 7340			
1997	NEN-EN 1233:1997 nl	Cr	water	F-AAS / GFAAS			wordt samengevoegd met ISO 9147
1997	NEN-EN 1483:1997 en	Hg	water		0,1	µg/l	ook weer tincthloride of natrium tetrahydroborate
1997	NEN-EN-ISO 11212-2:1997 en	Hg	zei-meel/zei-meelproducten	CV-AAS			
1997	NEN-EN-ISO 11212-4:1997 en	Hg	zei-meel/zei-meelproducten	GF-AAS			
1997	NEN-EN-ISO 11969:1997 nl	As	water	H-AAS	1-10	µg/l	vervangt in principe 6432 maar omdat hiernaar in weigeving (WVO) wordt verwezen kan 6432 nog niet worden ingetrokken totdat de wet is aangepast
1997	NEN-ISO 1212-1:1997 en	As	zei-meel/zei-meelproducten	HG-AAS			
1997	NVN 7323:1997 nl	As (Se, Antimoon)	desiriaten en eluaten van bouwmaterialen en afvalstoffen	H-AAS			
1998	ISO 11047:1998 en	Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn (Co, Mn)	koningswaterextract uit bodem	GF-AAS			opwerking volgens ISO 11466
1998	ISO 9174:1998 en	Cr	water	F-AAS / GFAAS			
1998	NEN-EN 12338:1998	Hg	water	amalgamate	0,01	µg/l	
1998	NEN-EN-ISO 11885:1998 en	33 elementen (As, Cr, Cu, Pb, Zn)	water (drink, afval, tevens eluaten uit NEN-EN 12506)	ICP-AES			Water - Bepaling van 33 elementen met atomaire-emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma
1998	NVN 5870:1998 nl	anorganische en organische parameters	afvalstoffen	monstervoorbehandeling, bereiding analysemonsters, terugrekening afzonderlijke fasen naar oorspronkelijke afval monster als 16590:2000?			
1999	ISO 5666:1999 en	Hg	water	AAS	0,01	µg/l	
1999	NEN-EN-ISO 8294:1999 en	Cu, Ni	dierlijke olien/vetten	AAS			
2000	ISO 16590:2000 en	Hg	water	amalgamate			
2000	NEN-EN 13345:2000 en	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn (en andere elementen)	silb	koningswater ontsluitingsmethoden	0,01	µg/l	
2001	ISO 14869-1:2001	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn (en andere elementen)	soil	ontsluiting HF en perchloorzuur			
		geen As, Hg					
2001	NEN 7324:2001 nl	Hg	bouwstoffen/afval/eluaten vgs 7320 of 7340	CV-AAS			
2001	NEN-EN 13366:2001 en	Cu, Zn	meestoffen	kationenwisselaars/chelaat micronutrienten			
2001	NEN-EN 13506:2001 en	Hg	water	AAS	0,001-0,01	µg/l	
2001	NEN-EN 13650:2001	elementen	compost, bodemverbeteraars, teelsubstraat	koningswater ontsluitingsmethoden			
2001	NEN-EN-ISO 6869:2001 en	Cu, Zn	diervoeders	AAS			
2002	NEN-EN 13656:2002 en	elementen	afval	microgolfontsluiting HF, HNO3, HCl			
2002	NEN-EN 13657:2002 en	elementen	afval	koningswater ontsluitingsmethoden			
2002	NEN-EN 13806:2002 en	Hg	voedingsmiddelen	CV-AAS			na ontsluiting onder druk
2002	NEN-EN-ISO 15587-1:2002 en	elementen	water met < 20 g/l solids en < 5 g/l TOC	ontsluiting met koningswater			
2002	NEN-EN-ISO 15587-2:2002 en	elementen	water met < 20 g/l solids en < 5 g/l TOC	ontsluiting met salpeterzuur			

jaar	norm	element	matrif	techniek	LOD	eenheid	opmerking
2003	NEN-EN 12506:2003	As, Cd, Cr, Cr(VI), Cu, Ni, Pb, Zn (geen kwik) + eluaten (karakterisering van afval)	matrif	?			
		div. andere elementen		?			
2003	NEN-EN 13370:2003 en	Hg, eluaten	eluaten	?			
2003	NEN-EN 14082:2003 en	Pb, Cd, Zn, Cu, Cr (Fe)	voedingsmiddelen	AAS na droge verassing			
2003	NEN-EN 14083:2003 en	Pb, Cd, Cr (Mo)	voedingsmiddelen	GF-AAS na destructie onder druk			
2003	NEN-EN 14084:2003 en	Pb, Cd, Zn, Cu, Cr (Fe)	voedingsmiddelen	AAS na microdestructie			
2004	NPR-CEN/TR 14589:2003 en	Cr(VI)	vaste matrices				
2004	NEN-EN 14332:2004 en	As	sea food	GF-AAS	0,1-10	µg/l	voor lagere LODs mercury analysers gebruiken opwerking zie ISO 15587-1 en -2
2004	NEN-EN 1483:2004 ontw. En	Hg	water (afval, oppervl., etc)	ICP-MS			
2004	NEN-EN-ISO 17294-2:2004	As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn (geen kwik) + div andere elementen	water, en met beperkingen ook slib sediment				
2004	NEN-ISO 16772:2004 en	Hg	bodem extracten (koningwater)	CV-AFS		0,1 mg/kg	opwerking vgs ISO11464 of ISO 11466
2004	NEN-ISO 5738:2004 en	Cu	melk, melkproducten	spectrofotometrisch			
2005	ISO 6561-1:2005 en	Cd	fruit, groente, afgeleide producten	GF-AAS			
2005	ISO 6561-2:2005 en	Cd	fruit, groente, afgeleide producten	F-AAS			
2005	NEN 6950:2005 nl	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn (en andere elementen)	(water)bodem, zuiveringsslib	koepnorm beschrijft welke norm te kiezen			
2005	NEN 6952:2005 nl	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn (en andere elementen)	bouwstoffen/afval/eluaten vgs 7340	koepnorm beschrijft welke norm te kiezen			
2005	NEN 6953:2005/A1:2007 nl	geselecteerde elementen	water	koepnorm			
2005	NEN 6961:2005 nl	elementen	water, (water)bodem, slib, grond, bouwstoffen, luchtstof	ontsluiting salpeterzuur/zoutzuur			analyse vgs NEN-EN 13346 (slib), NEN-EN-ISO 15587-1 (water), NEN 6961 (overlig)
2005	NEN 6963:2005 nl	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn (en andere elementen)	vaste matrices	ontsluiting met salpeterzuur, HF, perchloorzuur			Deze norm is van toepassing op alle soorten vaste stoffen indien de zaken betreffende veiligheid wordt toegepast zoals beschreven in hoofdstuk 7 voor water zie NEN-EN-ISO 15586
2005	NEN 6964:2005 nl	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn (en andere elementen)	water, eluaten, destruatien uit koepel normen (?NEN 6951,6952,6953?)	GF-AAS			
2005	NEN 6965:2005 nl	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn (en andere elementen)	water, eluaten, destruatien uit NEN 6951,6952,6953	F-AAS		0,1 mg/kg	
2005	NEN 6966:2005 nl	As	water, eluaten, destruatien	ICP-AES			
2005	NEN-EN 14548:2005 en	As	foodstuffs	HG-AAS na droge verassing			
2005	NEN-EN 14627:2005	As (Se)	foodstuffs	HG-AAS na destructie onder druk			voor hoge niveaus moet 14332 worden toegepast
2005	NEN-EN 15192:2005	Cr(VI)	afval, bodem	IC-UV na alkalische ontsluiting			
2005	NEN-EN 15309:2005 ontw. En	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn (en andere elementen)	afval, bodem	EDXRF		1000 mg/kg	energy dispersive X-ray fluorescence
2006	ISO 17852:2006 en	Hg	water	AFS			
2006	NEN-EN 15510:2006 ontw. En	Zn, Cu / As, Pb, Cd	feed / premix-mineralen	ICP-AES		3 mg/kg	niet geschikt voor lage conc.
2006	NEN-EN 15517:2006 ontw. En	As	zeewier	HG-AAS		0,1 mg/kg ds	
2006	NEN-EN-ISO 18412:2006 en	Cr(VI)	water zwakverontreinigd	spectrofotometrisch		2 µg/l	niet/minder geschikt voor water met reducerende interferentie (= afvalwater?)
2006	NEN-ISO 11083:2006 en	Cr(VI)	water	spectrofotometrisch		0,05 mg/l	
2006	NEN-ISO 23913:2006 en	Cr(VI)	water	doorstroomanalyse (FA, CFA), UV/VIS		2-20 µg/l	

## Annex II.II Prestatiekenmerken van methoden voor bepaling van zware metalen en arseen in meststofmatrices.

*NEN-EN 13346 (koningswaterontsluiting, reflux of magnetron; analyse dmv F-AAS, GF-AAS of ICP-AES)\**

Element	Slib 1		Slib 2	
	mg/kg	VC <sub>R</sub> (n)	mg/kg	VC <sub>R</sub> (n)
As**	1,7	40 (80)	2.3	34 (80)
Cd	1,1	50 (88)	1,9	114 (92)
Cr	21	16 (96)	44	13 (100)
Cu	93	7 (108)	233	7 (112)
Hg***	0.51	24 (80)	1.1	17 (84)
Ni	13	21 (104)	22	24 (96)
Pb	13	31 (96)	34	30 (100)
Zn	618	9 (108)	348	11 (108)

\* data voor gesloten magnetronontsluiting

\*\* gemeten dmv H-AAS

\*\*\* gemeten dmv koude damp –AAS

*NEN-EN 13350:2001 (koningswaterontsluiting, reflux; analyse dmv F-AAS, GF-AAS of ICP-AES)\**

Element	Composted bark		Biowaste		Clay peat	
	mg/kg ds	VC <sub>R</sub> (n)	mg/kg ds	VC <sub>R</sub> (n)	mg/kg ds	VC <sub>R</sub> (n)
Cd	0,4	145 (16)	0,4	119 (14)	14	180 (14)
Cr	89	112( 19)	28	73 (16)	16	37 (15)
Cu	60	30 (21)	52	26 (20)	20	35 (21)
Ni	4,6	76 (15)	22	74 (19)	11	49 (17)
Pb	8,9	300 (18)	59	42 (19)	15	102 (19)
Zn	198	33 (21)	226	29 (20)	43	58 (21)

Element	Coarse peat		Composted sludge		Composted wood fibre	
	mg/kg ds	VC <sub>R</sub> (n)	mg/kg ds	VC <sub>R</sub> (n)	mg/kg ds	VC <sub>R</sub> (n)
Cd	0,3	278 (14)	1,4	87 (17)	0,3	123 (16)
Cr	4,0	125 (13)	21	89 (9)	6	89 (17)
Cu	18	122 (22)	132	18 (19)	20	40 (20)
Ni	5,5	360 (17)	15	32 (11)	2,7	114 (13)
Pb	4,8	237 (17)	61	40 (19)	13	79 (20)
Zn	13	129 (20)	290	32 (21)	26	61 (18)

\* ISO 11885:1998 [ICP-AES] en ISO 11047:1998 [F-AAS en GF-AAS]

*NEN-EN 13657:2002 (koningswaterontsluiting, reflux of magnetron\*; analyse dmv F-AAS, GF-AAS, CV-AAS, H-AAS, ICP-AES, ICP-MS)\*\**

Element	Fly ash CW6 powder		Ash CW4 powder		Sewage sludge powder	
	mg/kg	VC <sub>R</sub> (n)	mg/kg	VC <sub>R</sub> (n)	mg/kg	VC <sub>R</sub> (n)
As	42	31 (57)	84	28 (68)	4,4	78 (19)
Cd	420	14 (105)	513	13 (111)	0,23	32 (30)
Cr	423	12 (103)	207	18 (107)	77	10 (92)
Cu	1870	20 (104)	1136	13 (115)	96.534	13 (96)
Hg	5,6	37 (42)	30	17 (52)	0,14	53 (27)
Ni	58	13 (93)	87	19 (110)	1729	11 (100)
Pb	10.035	12 (96)	11044	11 (103)	9328	11 (96)
Zn	27.244	10 (102)	24.716	12 (105)	228	35 (99)

Element	Sewage sludge (BCR146R)		City waste incineration ash (BCR 176)			
	mg/kg	VC <sub>R</sub> (n)	mg/kg	VC <sub>R</sub> (n)		
As	5,5	31 (29)	85	28 (67)		
Cd	19	9 (82)	423	14 (107)		
Cr	165	14 (103)	211	18 (106)		
Cu	807	13 (112)	1154	11 (115)		
Hg	8,6	25 (41)	30	25 (52)		
Ni	63	22 (105)	91	15 (100)		
Pb	531	13 (98)	10.146	9 (101)		
Zn	2814	11 (108)	23.851	10 (109)		

\* prestatiekenmerken voor gesloten magnetron ontsluiting zijn weergegeven

\*\* in overzicht van prestatiekenmerken is gebruikte meetmethode niet gespecificeerd.

# Annex II.III Prestatiekenmerken van methoden voor bepaling van organische micro's

Norm	Parameter	Titel	Matrix	Extractie-middel	Extractie-methode	Mestmatrix										Opmerking						
						Anorganisch	Organisch	Prestatiekenmerken		Herhaal-baarheid	Reproduceer-baarheid	Herhaal-baarheid	Reproduceer-baarheid	Opmerking								
Norm	Parameter	Titel	Matrix	Extractie-middel	Extractie-methode	Anorganisch	Organisch	Compos	Zuiverin						Dierlijke	gsslib	meest	Ovrig	Grond	Robuust	Selectief	Specifiek
<b>DIOXINES</b>																						
BT/TF 151 VI CSS9045: 2007 en. - horizontal	dioxine (WHO-PCB's zijn de non-en mono-ortho PCB's)	Soils, sludges and treated bio-waste - Determination of dioxins and furans and dibenzofuran polychlorinated biphenyls by gas chromatography/mass spectrometry (GC/HRMS).	grond, waterbodem, zuiveringslib, compost, afval	tolueen	soxhlet	ja, indien als afval te karakteriseren	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	1 ng/kg	5% tot 32% bij gehaltes in de orde van 10 ng/kg, afhankelijk van congeer en gehalte	14% tot 54% bij gehaltes in de orde van 10 ng/kg, afhankelijk van congeer en gehalte	watriges matrice voor extractie (chemisch, vriesdrogen, oven drogen)
NEHEN 1948: 2006 en.	dioxine (WHO-PCB's zijn de non-en mono-ortho PCB's)	(Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDD/PCDF's and dioxin-like PCBs - Part 1, 2 and 3)	filters, vliegas, indicatie andere materialen	tolueen	soxhlet	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	1 fg TEQ	tot 25% voor extractie	tot 50% voor rookgasmonsters.	vergelijkbaar met voorgaande, kan in principe ook alle matrices aan
NEHISO 18073: 2004 en.	dioxine	Water quality - Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans - Method using isotopic dilution HRGC/HRMS	water	hexaan	schuuden	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	4.4 µg/L voor 2376-TCDD	tot 18% voor de Octa-PCDD/F		niet geschikt voor de vloeibare monsters die als meestaf aangeduid kunnen worden omdat die een te hoog gehalte vaste stof bevatten voor veel latere methoden, wordt ook nu nog veel aan gereferenc in de literatuur.
EPA 6290: 1994 en.	dioxine	Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS)	grond, water, sediment, vliegas, bota, weefsel, papierpulp	tolueen of methylechloride, afhankelijk van matrix	soxhlet of methylechloride, afhankelijk van matrix	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	10/2000 µg/L voor water, 1-200 ng/kg voor vaste matrice			niet geschikt voor de vloeibare monsters die als meestaf aangeduid kunnen worden omdat die een te hoog gehalte vaste stof bevatten voor veel latere methoden, wordt ook nu nog veel aan gereferenc in de literatuur.
EPA 1613-B: 1997 en.	dioxine	Tetra- through Octa - Chlorinated Dioxins and Furans by Isotopic Dilution HRGC/HRMS (Revision B)	diens, water (<1% vaste stof), vaste, semi-vaste en meer-fasen monsters	tolueen of methylechloride, afhankelijk van matrix	soxhlet of methylechloride, afhankelijk van matrix	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	4.4 µg/L voor 2376-TCDD			komt in praktische zin vrijwel overeen met EPA 6290
<b>Polychloorbiphenylen en Organochloor bestrijdingsmiddelen</b>																						
BT/TF 151 VI CSS9010: 2007 en. - horizontal	PCB's (7 indicator)	Soils, sludges and treated bio-waste - Determination of polychlorinated biphenyls - Method by GC-MS and GC-ECD	grond, waterbodem, zuiveringslib, compost, afval	acton/petroleumether of petroleumether (matrix afhankelijk)	schuuden	ja, indien als afval te karakteriseren	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	1 µg/kg	6% tot 12% bij gehaltes in de orde van 10 µg/kg, afhankelijk van congeer en gehalte	12% tot 45% bij gehaltes in de orde van 10 µg/kg, afhankelijk van congeer en gehalte	watriges matrice voor extractie (chemisch, vriesdrogen, oven drogen)
ISO 17656: 2007 en.	WHO-PCB's (6 non-en mono-ortho PCB's)	Water quality - Determination of dioxin-like polychlorinated biphenyls chromatography/mass spectrometry.	water	hexaan	schuuden	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	nee	40 µg/L			niet geschikt voor de vloeibare monsters die als meestaf aangeduid kunnen worden omdat die een te hoog gehalte vaste stof bevatten.
NEHEN 12393	Multiresidu = ca. 260 pesticiden incl. OCB's	Foals of plant origin - Multiresidue chromatographic determination of pesticide residues - Part 1, 2 and 3	plantaardige voedingsmiddelen	diens, vast of vloeibaar extract of acton	ultrafoon, turax	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	10 µg/kg	eigen eroging 5% tot 25%	tot 50% voor laatste matrice	redelijk, gemeenke bepaling voor pesticiden, methoden gericht op een breed screening
NEH 6980: 2006 nl	PCB's (7 indicator), OCB's	Bodem - Kwantitatieve bepaling van het gehalte van Organochloor Bestrijdingsmiddelen (OCB's) in bodem - Methode voor multy gaschromatografie	extracten van NEN 6970	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	1-10 µg/kg			
NEH 6972: 2006 nl	PAK's, PCB's, OCB's, MO, in felle semi-vuichte organische componenten	Acton/petroleumetherextractie voor de bepaling van organische componenten in grond, waterbodem, en bouwstof(grond)	bodem, waterbodem, bouwstoffen	acton/petroleumether	schuuden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nvt			Betref alleen de opwerking, analyse met NEN 6980
NEH 6970: 2006 nl	PAK's, PCB's, OCB's, MO, in felle semi-vuichte organische componenten	Konceptnorm voor bepaling van organische componenten in grond, waterbodem, en bouwstof(grond)	alle soorten grond, waterbodem, bouwstoffen	acton/petroleumether	schuuden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nvt			Algemene opwerking met grote overeenkomst met "horizontaal" normen.
NEHEN 15306: 2006 en.	PCB's	(Characterization of waste - polychlorinated biphenyls (PCB) in solid waste, soil and sludge by using capillary gas chromatography with electron capture or mass spectrometric detection)	vast afval, grond, slib	acton/petroleumether	schuuden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	10 µg/kg			Lijkt de basis te zijn geweest voor de "horizontaal" methode
NEHISO 10362: 2003 nl	OCB's	(Soil quality - Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls - Gas-chromatographic method with electron capture detection)	bodem	acton/petroleumether	schuuden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	0.1 tot 4 µg/kg			Lijkt een speciaal geval (bodem) van de EN-15308
ISO 14181: 2000 en.	OCB's	Annual testing stuffs - Use of organochlorine pesticides - Gas chromatographic method	dierwastaf	methylechloride	schuuden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	10 µg/kg			Vooraf i.v.m. wervwijdering

Norm	Parameter	Titel	Matrix	Extractie-middel	Extractie-methode	Mestmatrix				Prestatiekenmerken			Reproduceerbaarheid	Opmerking	
						Anorganisch niestotaal	Compos t	Zuiverin g-slib	Organisch mest	Overig	Grond	Robuust Salectief Specifiek Ringtest			LOO
<b>Polycyclische aromatische koolwaterstoffen</b>															
EN 15701:2005 en 15702:2005	PAK's	Soort, selectieve methode, bodemwater, extractie van zand, waterbodem, zand, waterbodem, compost, afval	acton/petroleumether of afval	schudden, solvent extraction	ja, indien als afval te karakteriseren	ja	ja	ja	ja	ja	ja	1-10 µg/kg	5% tot 23% bij gehaltes in de orde van 10-100 µg/kg, afhankelijk van matrix en PAK tot 100%	20% tot 50% bij gehaltes in de orde van 10-100 µg/kg, afhankelijk van matrix en PAK tot 100%	methode matrice, voor extractie van drogen (mestafval, chemisch)
NEN 731:2007 nl	PAK's, BTEX	blumen en blumenhoudende materialen. Bepaling van de aromatische koolwaterstoffen (PAK) in aan benzene, toluen, ethylbenzen en xyleen (BTEX) met massaspectrometrische detectie	combinatie van oplosmiddelen voor schudden volgens NEN 6570	soort en schudden	nee	ja	ja	ja	ja	ja	ja	10 µg/kg	10% tot 30%, sterk afhankelijk van de matrix en de opwerking	methode is erg bewerkelijk door gecompliceerde opwerking om bodemmatrix te kunnen scheiden	
NEN 6577:2006 nl	PAK's	Bodem Kwantitatieve bepaling van extracten van bodem, waterbodem, compost, volgens NEN 6570	acton/petroleumether	schudden	ja, indien als afval te karakteriseren	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nvt	nvt	Betreft alleen de opwerking, analyse met NEN 6577	
NEN 6972:2006 nl	PAK's, PCB's, OCB's; MO, en andere semi-vluchtige organische componenten	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nvt	nvt	Bepoort inzetbaar door combinatiepaling met vluchtige componenten	
NEN 6971:2006 nl	PAK's, VAK, HKW	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nvt	nvt	goed te combineren met methodes voor PCB's, OCB's en "horizontaal" methoden	
NEN 6970:2006 nl	PAK's, PCB's, OCB's; MO, en andere semi-vluchtige organische componenten	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nvt	nvt	Bepoort inzetbaar door combinatiepaling met vluchtige componenten	
NEN 6527:2006 en	PAK's	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nvt	nvt	Bepoort inzetbaar door combinatiepaling met vluchtige componenten	
NEN ISO 16267:2006 en	PAK's	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nvt	nvt	Bepoort inzetbaar door combinatiepaling met vluchtige componenten	
NEN ISO 7881:2005 en	PAK's (Borneel)	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nvt	nvt	Bepoort inzetbaar door combinatiepaling met vluchtige componenten	
NEN ISO 17953:2004 en	PAK's (15)	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nvt	nvt	Bepoort inzetbaar door combinatiepaling met vluchtige componenten	
NEN 5710:2003 nl	PAK's (15)	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nvt	nvt	Bepoort inzetbaar door combinatiepaling met vluchtige componenten	
<b>Minerale Olie</b>															
NEN 6570:2006 nl	PAK's, PCB's, OCB's; MO, in felle semi-vluchtige organische componenten	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nvt	nvt	Bepoort inzetbaar door combinatiepaling met vluchtige componenten	
NEN 6972:2006 nl	PAK's, PCB's, OCB's; MO, in felle semi-vluchtige organische componenten	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nvt	nvt	Bepoort inzetbaar door combinatiepaling met vluchtige componenten	
NEN 6976:2006 nl	PAK's, PCB's, OCB's; MO	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	10 mg/kg	10 mg/kg	Als zodanig alleen toepasbaar voor schone monsters. Met toevoeging van een reagent zoals oppervlaktewater en licht afwaterbaar	
NEN EN 14035:2004 en	MO	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	10 mg/kg	10 mg/kg	Als zodanig alleen toepasbaar voor schone monsters. Met toevoeging van een reagent zoals oppervlaktewater en licht afwaterbaar	
NEN EN 15345:2004 en	MO	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	10 mg/kg	10 mg/kg	Als zodanig alleen toepasbaar voor schone monsters. Met toevoeging van een reagent zoals oppervlaktewater en licht afwaterbaar	
ISO 16703:2004 en	MO	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	10 mg/kg	10 mg/kg	Als zodanig alleen toepasbaar voor schone monsters. Met toevoeging van een reagent zoals oppervlaktewater en licht afwaterbaar	
NEN EN ISO 9377-2:2000 en	MO	acton/petroleumetherextractie voor bodemwater	acton/petroleumether	schudden	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	10 mg/kg	10 mg/kg	Als zodanig alleen toepasbaar voor schone monsters. Met toevoeging van een reagent zoals oppervlaktewater en licht afwaterbaar	