

Projectnummer: 771313.01  
Projecttitel: Borging BOOM laboratorium

Projectleider: J.J.M. Driessen

Rapport 2007.019

december 2007

**Resultaten ringtest 2007 zware metalen en arseen in een monster compost en een monster zuiveringslib in het kader van de regeling “bemonstering en analyse overige organische meststoffen”**

J.J.M. Driessen, J.J. van Oostrom

Business Unit: Analyse & Ontwikkeling

RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid  
Wageningen Universiteit en Researchcentrum  
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen  
Postbus 230, 6700 AE Wageningen  
Tel: 0317-480256  
Fax: 0317-417717  
Internet: [www.rikilt.wur.nl](http://www.rikilt.wur.nl)

Copyright 2007, 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.*

*Dit project kon gerealiseerd worden dankzij een financiële bijdrage uit het WOT-programma 438*

#### **Verzendlijst:**

- Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, Directie Landbouw (ir. P. Munters, drs. Y.M.H. Kleintjes, ing. H. Bos)
- Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, Directie Kennis, Onderdeel Landbouw (ing. J. Janssen, ing. P.H. Hotsma)
- Alterra Wageningen UR, Centrum Bodem (ir. P.A.I. Ehlert)
- Werkgroep BOOM (11x, t.a.v. secretariaat: dhr. A. Venekamp, prov. Drenthe)
- Acmaa B.V., Hengelo (H. Punte)
- Alcontrol Laboratories, Hoogvliet (mw. R. Elders)
- Eurofins Analytico Milieu B.V., Barneveld (J. Breukelman)
- Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek, Oosterbeek (H. Hartemink/M.J. van Oostrum)
- Grond, Gewas- en Milieulaboratorium "Zeeuws-Vlaanderen" B.V., Graauw (mw. D. van Damme)
- Laboratorium Wetterskip Fryslân, Leeuwarden (mw. A. Slob)
- SGS Laboratory Services, 's-Gravenpolder (mw. C. de Rover)
- Silliker B.V., Ede (J.W.M. Jaartsveld, R van Tilburg)
- AL-West C.V., Deventer (mw. J. Dinkla)
- Waterschap Hunze en Aa's, Veendam (G. Jansen)
- Wageningen Universiteit, Departement Omgevingswetenschappen/Sectie Bodemkwaliteit (A. Eijgenraam)

<p>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.</p>
--

## Abstract

Resultaten ringtest 2007 zware metalen en arseen in één monster compost en één monster zuiveringslib in het kader van de Regeling “Bemonstering en analyse overige organische meststoffen”.

Results of an interlaboratory study in 2007 of heavy metals and arsenic in one sample of compost and one sample of sewage sludge according to Dutch regulation “Bemonstering en analyse overige organische meststoffen” (in Dutch).

Report 2007.019

December 2007

ing. J.J.M. Driessen and J.J. van Oostrom

Institute of Food Safety (RIKILT)

P.O. Box 230, 6700 AE Wageningen, the Netherlands

10 tables, 5 annexes, 6 references

In The Netherlands a large quantity of domestic, agricultural and industrial organic wastes is produced. After purification or composting processes these substances can be partly re-used as organic fertilizers on the condition that this does not lead to contamination of the environment. In the so called Dutch resolution “Besluit kwaliteit en gebruik Overige Organische Meststoffen” (BOOM) (1) sewage sludge, compost and soil are considered as organic fertilizers. For these fertilizers the resolution sets maximum residue limits for the heavy metals cadmium, chromium, copper, mercury, lead, nickel, zinc as well as arsenic. By BOOM, normalized methods (NEN) are prescribed for the determination of these elements. However, except arsenic these methods have been withdrawn and replaced by other ones.

RIKILT yearly organizes as supervisor of the regulation “Bemonstering en analyse overige organische meststoffen” an interlaboratory study to check the performance of the laboratories involved in BOOM analysis. All laboratories, with a so-called BOOM accreditation, took part in the study.

Two samples from the MARSEP program of WEPAL (Department Environmental Sciences/Soil Quality Section of Wageningen University) were sent to the participating labs, being one compost (MARSEP 211) and one sewage sludge sample (MARSEP 232). The laboratories were left free to choose their own method of analysis. In general destruction of the sample is performed with “aqua regia” followed by element determination mainly by ICP-AES.

Nine results are in reasonable agreement with the expected values (consensus); seven results differ more than 10%. Most of the average results are within accepted coefficients of variation. However the number of the results that do not agree with those coefficients has been increased twice. Some between-laboratory-results vary considerably for chromium and copper and especially for cadmium. On the other hand the results for arsenic show to be improved with respect to former years.

In general Z-scores are good; most calculated Z-scores vary between  $-2$  and  $+2$ . This observation is likely influenced by the worse differences within and between laboratories with respect to 2006.

The sewage sludge sample (MARSEP 232) was also analyzed in 2006. The mean results are in good agreement. Only the coefficients of variation CVr and CVRL for arsenic, chromium and lead seem to be improved with respect to 2006; the CV's for the other elements are worse.

Keywords: RIKILT, heavy metals, compost, sewage sludge, interlaboratory study.

## Samenvatting

In Nederland komt bij diverse (zuiverings)processen jaarlijks een grote hoeveelheid organische stof vrij die geheel of gedeeltelijk geschikt is om te worden gebruikt als meststof. In het Besluit kwaliteit en gebruik overige organische meststoffen (BOOM) (1) worden zuiveringsslib, compost en zwarte grond als overige organische meststoffen aangemerkt. Deze meststoffen dienen te voldoen aan de door het Besluit gegeven samenstellingseisen voor onder andere zware metalen (cadmium, chroom, koper, kwik, nikkel, lood en zink) en voor arseen. Het voornaamste doel van het besluit is de belasting van de bodem met zware metalen en arseen afkomstig van deze meststoffen te verminderen. Door de op het BOOM gebaseerde Regeling “Bemonstering en analyse van overige organische meststoffen” worden methoden van onderzoek voorgeschreven (2) voor controle van de samenstellingseisen.

Het RIKILT heeft als Rijkstoezichthouder een ringtest georganiseerd om de performance van de door de geregistreerde BOOM-laboratoria toegepaste methoden te toetsen. De ringtest is uitgevoerd met behulp van een monster compost en een monster zuiveringsslib afkomstig van WEPAL (Wageningen Universiteit).

Uitgezonderd die voor arseen zijn de methoden die door de Regeling worden voorgeschreven, vervallen en vervangen door andere. Alle laboratoria zijn hier op overgegaan. Voor de monsterontsluiting wordt vaak “koningswater” gebruikt, terwijl de bepaling van de verschillende elementen meestal met behulp van ICP (Inductief gekoppeld plasma) wordt verricht.

In het kader van de ringtest is ieder laboratorium vrijgelaten om de analysemethode te gebruiken welke voor het desbetreffende laboratorium gebruikelijk is. Eerder is gebleken dat er geen of nauwelijks verschil is in de resultaten verkregen met de verschillende, toegepaste methoden. De gehalten gevonden bij de ringtest komen voor de meeste elementen goed overeen met de consensuswaarden gevonden in het MARSEP programma van WEPAL (Departement Omgevingswetenschappen/Sectie Bodemkwaliteit).

In iets meer dan de helft (9) van de 16 gevallen komen de gemiddelde gehalten goed overeen (verschil kleiner dan 10%) met de consensuswaarden gevonden in het MARSEP programma van WEPAL; bijna de helft van alle gemiddelden verschillen dus meer dan 10%. Dat is een verslechtering ten opzichte van 2006, toen het verschil slechts in twee gevallen groter was dan 10%. De meeste berekende waarden voor VCr en de VCRL voldoen aan de criteria van de in het accreditatie programma ‘Wet bodembescherming’ (5) genoemde variatiecoëfficiënten. Echter, het aantal waarden dat niet daar aan voldoet, is ongeveer verdubbeld ten opzichte van vorig jaar. Deze toename is dus eveneens een verslechtering ten opzichte van het resultaat van 2006. Een uitzondering is arseen; voor dit element zijn de resultaten beter dan in voorgaande jaren. Daarentegen scoort met name cadmium slechter dan in 2006, maar ook voor chroom en koper zijn resultaten gerapporteerd die zowel binnen als tussen labs grotere verschillen vertonen dan in vorige jaren.

Kwik buiten beschouwing latend, is ook in dit ringonderzoek weer een aantal resultaten als “kleiner-dan-gehalte” gerapporteerd. De labs 4, 7 en 8 hanteren daarbij voor cadmium een relatief hoge bepaalbaarheidsgrens. Bij het monster zuiveringsslib is dat opmerkelijk omdat de consensuswaarde kleiner is dan die bepaalbaarheidsgrens. Dit roept vraagtekens op omdat de toegepaste methode dezelfde is als bij de labs die wel onder de consensuswaarde rapporteren. Voor kwik zijn de meeste “kleiner-dan-

gehalten” gerapporteerd; vermoedelijk is het echter met de toegepaste methode niet mogelijk om significant lagere gehalten (dan de consensuswaarde) kwantitatief te bepalen. Laboratorium 8 hanteert, net als in 2006, een rapportagegrens die een factor 2 boven de consensuswaarde ligt.

De berekende Z-scores zijn in het algemeen goed (tussen  $-2$  en  $+2$ ). Daar moet de kanttekening bij worden geplaatst dat de verschillen binnen en tussen labs echter groter zijn dan vorige jaren. De Z-score is een maat voor de afwijking van het ringtestgemiddelde en heeft een verwachtingswaarde 0 (nul). Een score groter dan  $+2$  of kleiner dan  $-2$  moet voor een laboratorium aanleiding zijn om de oorzaak van de afwijking te achterhalen. Na verwijdering van “outliers” is bij drie van de 11 laboratoria de absolute waarde van de Z-score, voor één of twee elementen (iets) groter dan 2.

Er is een goede overeenstemming in de gemiddelde gehalten gevonden bij de analyse van het monster Compost (MARSEP 211) in 2006 en 2007. Alleen voor cadmium en koper bedraagt het verschil meer dan 10%. De variatiecoëfficiënten VCr en VCRL zijn in 2007 alleen voor arseen, chroom en lood beter dan in 2006; voor de andere elementen (iets) slechter.

# Inhoudsopgave

<b>Abstract</b> .....	<b>1</b>
<b>Samenvatting</b> .....	<b>3</b>
<b>1 Inleiding</b> .....	<b>7</b>
<b>2 Materiaal en methode</b> .....	<b>8</b>
2.1 Monstermateriaal .....	8
2.2 Analysemethoden.....	8
<b>3 Resultaten</b> .....	<b>9</b>
3.1 Resultaten BOOM ringtest zware metalen.....	9
3.1.1 Opzet van de ringtest.....	9
3.1.2 Resultaten en conclusies.....	9
3.1.2.1 Arseen.....	10
3.1.2.2 Cadmium .....	10
3.1.2.3 Chroom.....	11
3.1.2.4 Koper .....	11
3.1.2.5 Kwik .....	12
3.1.2.6 Nikkel .....	12
3.1.2.7 Lood.....	13
3.1.2.8 Zink .....	13
<b>4 Conclusies</b> .....	<b>15</b>
<b>5 Literatuur</b> .....	<b>16</b>
Bijlage A Resultaten BOOM ringtest 2007 zware metalen en arseen in een monster compost (MARSEP 211) .....	17
Bijlage B Resultaten BOOM ringtest 2007 zware metalen en arseen in een monster zuiveringsslib (Sewage sludge; MARSEP 232) .....	18
Bijlage C Z-scores behaald in de BOOM ringtest 2007 in een monster compost (Cmpst) (MARSEP 211) en een monster zuiveringsslib (Zslb) (MARSEP 232), na verwijdering outliers .....	19
Bijlage D Vergelijking proficiency test voor BOOM-laboratoria in hetzelfde monster compost (MARSEP 211) in 2006 en 2007, na verwijdering outliers .....	20





# 1 Inleiding

In Nederland wordt jaarlijks door de landbouw, industrie en huishoudens een grote hoeveelheid organische afvalstoffen geproduceerd die na behandeling geheel of gedeeltelijk geschikt is om te worden gebruikt als meststof. Dit zijn bijvoorbeeld vloeibaar en steekvast zuiveringsslib, compost en zwarte grond. Deze stoffen komen bij diverse processen vrij.

In het Besluit kwaliteit en gebruik overige organische meststoffen (1) worden zuiveringsslib, compost en zwarte grond als overige organische meststoffen aangemerkt. De genoemde meststoffen kunnen naast nutriënten en organische stof ook zware metalen en arseen bevatten. In genoemd besluit zijn voor de onderscheidenlijke meststoffen samenstellingseisen gegeven. De kwaliteit van deze meststoffen moet regelmatig worden onderzocht door daartoe, door de Raad van Accreditatie, erkende laboratoria. Door de Regeling Bemonstering en analyse overige organische meststoffen (2) zijn analysemethoden voor de bepaling van onder andere zware metalen en arseen dwingend voorgeschreven. Het voornaamste doel van het besluit is de belasting van de bodem met zware metalen en arseen afkomstig van deze meststoffen te verminderen.

Conform de bovengenoemde regeling fungeert het RIKILT als Rijkstoezichthouder en dienen de onderzoekslaboratoria zich te laten registreren bij de Rijkstoezichthouder. Voortvloeiend uit deze taak organiseerde RIKILT een ringtest om de performance van de door de laboratoria toegepaste methoden te toetsen.

## **2 Materiaal en methode**

### **2.1 Monstermateriaal**

De ringtest is uitgevoerd met behulp van twee monsters, te weten een monster compost en een monster zuiveringsslib (Sewage sludge). Er is gebruik gemaakt van via WEPAL verkregen materiaal, respectievelijk MARSEP 211 en MARSEP 232. Zowel van MARSEP 211 als van MARSEP 232 is één monster aan de deelnemende laboratoria gezonden, gecodeerd BOOM-1 respectievelijk BOOM-2. Monster 1 (MARSEP 232) is ook geanalyseerd bij de ringtest 2006 (3). De monsters zijn gehomogeniseerd, verpakt en geëtiketteerd door WEPAL (Departement Omgevingswetenschappen/Sectie Bodemkwaliteit). WEPAL is door de Raad van Accreditatie geaccrediteerd voor het uitvoeren van ringonderzoeken.

### **2.2 Analysemethoden**

De regeling Bemonstering en analyse overige organische meststoffen (2) schrijft dwingend analysemethoden voor voor onder andere monsterontsluiting (destructie) en meting van zware metalen en arseen. Met uitzondering van de methoden voor de bepaling van arseen (NEN 5760 voor compost en NEN 6432 voor zuiveringsslib) zijn de in de regeling genoemde methoden ingetrokken en vervangen door andere. Als destructiemethoden zijn nu beschikbaar NEN 6961 (compost) en NEN-EN 13346 (slib). De methoden voor de bepaling van Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn met behulp van vlam-AAS zijn vervangen door NEN 6965; die voor de bepaling van Cd met behulp van grafietoven-AAS (voor gehalten tot 2,5 mg per kg droge stof) door NEN 6964. Voor de kwikbepaling is NEN-ISO 16772 beschikbaar. De hiervoor genoemde veranderingen hebben niet geleid tot een wijziging van de Regeling.

Afgezien van de methodische veranderingen is ieder laboratorium in het kader van deze ringtest vrijgelaten om een analysemethode te gebruiken welke voor het desbetreffende laboratorium gebruikelijk is. Uit eerdere ringtesten (vanaf RIKILT rapport 98.008 (6)) is gebleken dat er geen of nauwelijks verschil is in de resultaten met de voorgeschreven NEN methoden. De statistische verwerking is uitgevoerd op basis van ISO 5725.

## 3 Resultaten

### 3.1 Resultaten BOOM ringtest zware metalen

#### 3.1.1 Opzet van de ringtest

Het ringonderzoek bestond uit de bepaling van de gehalten aan zware metalen en arseen die in het besluit (1) respectievelijk de regeling (2) worden genoemd. In de ringtest is door alle geregistreerde BOOM laboratoria (n=10) en het RIKILT als Rijkstoezichthouder geparticipeerd. De ringtest is uitgevoerd met behulp van twee monsters. De deelnemende laboratoria is gevraagd om de monsters in duplo te analyseren. Het betreft een monster compost, te weten MARSEP 211 en een monster zuiveringsslib (Sewage sludge), te weten MARSEP 232. Het eerste monster (MARSEP 211) is ook bij de ringtest van 2006 geanalyseerd.

#### 3.1.2 Resultaten en conclusies

Bij de rapportage van de gevonden gehalten is door bijna alle laboratoria tevens vermeld welke ontsluitings- en meettechniek is toegepast. Geen enkel laboratorium past nog een methode toe welke door de regeling is voorgeschreven. Volgens opgave vindt de ontsluiting voornamelijk plaats middels NEN 6961. De metingen worden vooral met behulp van ICP gedaan, met name wordt de AES-techniek toegepast maar ook een enkele keer ICP-MS. Kwik wordt vooral met behulp van NEN-ISO 16772 bepaald.

De bepaalde gehalten zijn uitgedrukt in mg/kg. De statistische verwerking is op basis van ISO 5725 (4) uitgevoerd.

De variatiecoëfficiënten van de herhaalbaarheid (VCr) en van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid (VCRL) van de metingen, zijn getoetst aan de waarden vermeld in het Accreditatieprogramma “Wet Bodembescherming” (5); zie tabel 1.

*Tabel 1 Variatiecoëfficiënten van de herhaalbaarheid VCr en van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid VCRL volgens het Accreditatieprogramma “Wet Bodembescherming”.*

Element	VCr (%)	VCRL (%)
As	< 6	< 11
Cd	< 6	< 11
Cr	< 6	< 11
Cu	< 6	< 11
Hg	< 8	< 16
Ni	< 6	< 11
Pb	< 7	< 11
Zn	< 6	< 11

De variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid kan indien - op basis van duplobepalingen - onvoldoende informatie beschikbaar is, geschat worden met de empirische formule

(volgens Kragten), namelijk de variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid (VCRL) is 1,6 maal de variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid.

Ter informatie is tevens de variatiecoëfficiënt van de reproduceerbaarheid berekend (VCR).

In bijlagen A en B worden de door de deelnemende laboratoria gerapporteerde resultaten van de ringtest gegeven. Bijlage C bevat de Z-scores van de deelnemers, na verwijdering van de “outliers”. De Z-score wordt berekend met de volgende formule: (Gemiddelde Lab – Gemiddelde ringtest) / Standaard deviatie.

De Z-score is een maat voor afwijking van het gemiddelde wat bij de ringtest is gevonden en heeft een verwachtingswaarde 0 (nul). Deze Z-score mag niet boven de +3 of onder –3 komen en bij een Z-score hoger dan +2 of lager dan -2 zou actie moeten worden ondernomen.

In bijlage D zijn de statistische parameters voor BOOM-1 (MARSEP 211) vergeleken met de resultaten van hetzelfde monster uit de ringtest van 2006 (3).

### 3.1.2.1 Arseen

In tabel 2 worden de statistische parameters vermeld voor arseen. Het niveau is gelijk aan dat van vorige jaren (4-6 mg As/kg). Alleen voor zuiveringsslib (BOOM-2) is één (Grubb's upper) outlier berekend.

Laboratorium 10 vindt significant te veel arseen in dit monster.

Gemiddeld is bij beide monsters ongeveer 20% meer arseen gevonden dan op basis van de consensuswaarde mag worden verwacht. Verder kan uit de resultaten worden geconcludeerd dat zowel de herhaalbaarheid als de binnenlab-reproduceerbaarheid zijn verbeterd ten opzichte van vorige jaren.

*Tabel 2 Statistische parameters voor arseen in een monster compost en een monster zuiveringsslib.*

Arseen	Compost (BOOM-1)	Zuiveringsslib (BOOM-2)
N	11	10
Gemiddelde (mg/kg)	5,51	4,97
Consensuswaarde (mg/kg)	4,59	4,20
r (mg/kg)	0,80	0,89
R (mg/kg)	3,0	2,5
VCr (%)	5,2	6,4
VCRL (%)	8,3	10,2
VCR (%)	19,2	18,1
Outliers	-	1

### 3.1.2.2 Cadmium

In tabel 3 worden de statistische parameters vermeld voor cadmium. De laboratoria 4, 7 en 8 rapporteerden “kleiner dan”-gehalten voor het monster zuiveringsslib en lab 7 ook voor compost. Deze waarden zijn niet in de berekeningen betrokken. Voor beide monsters voldoen zowel VCr als VCRL niet aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Ten opzichte van vorig jaar betekent dat een verslechtering van de herhaalbaarheid en de binnenlab-reproduceerbaarheid.

Tabel 3. Statistische parameters voor cadmium in een monster compost en een monster zuiveringsslib.

Cadmium	Compost (BOOM-1)	Zuiveringsslib (BOOM-2)
N	10	8
Gemiddelde (mg/kg)	0,448	0,291
Consensuswaarde (mg/kg)	0,511	0,321
r (mg/kg)	0,097	0,098
R (mg/kg)	0,31	0,29
VCr (%)	7,7	12,1
VCRL (%)	12,4	19,3
VCR (%)	24,5	35,0
Outliers	-	-
Onder rapportagegrens	1	3

### 3.1.2.3 Chroom

In tabel 4 worden de statistische parameters vermeld voor chroom. Laboratorium 7 rapporteerde “kleiner dan”-gehalten voor het monster zuiveringsslib. Deze waarde is niet in de berekeningen betrokken; de waarde (15 mg/kg) is overigens ca. 25% lager dan de consensuswaarde. Nog opvallender zijn de door lab 3 gerapporteerde gehalten voor het monster zuiveringsslib (iets meer dan 11 mg/kg). Het gevolg van deze waarnemingen is dat de VCr en de VCRL voor BOOM-2 niet voldoen aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Dat is een verslechtering in vergelijking tot voorgaande jaren.

Tabel 4. Statistische parameters voor chroom in een monster compost en een monster zuiveringsslib.

Chroom	Compost (BOOM-1)	Zuiveringsslib (BOOM-2)
N	11	10
Gemiddelde (mg/kg)	31,2	21,3
Consensuswaarde (mg/kg)	30,0	19,6
r (mg/kg)	3,1	4,6
R (mg/kg)	21,2	13,7
VCr (%)	3,5	7,7
VCRL (%)	5,6	12,3
VCR (%)	24,2	22,9
Outliers	-	-
Onder rapportagegrens		1

### 3.1.2.4 Koper

In tabel 5 worden de statistische parameters vermeld voor koper. Laboratorium 4 heeft voor het compostmonster geen resultaten ingezonden en heeft daar ook geen verklaring voor gegeven. Verder blijken de gehalten van lab 8 voor het monster compost significant teveel van elkaar te verschillen (Cochran-outlier). Mogelijk hierdoor voldoen zowel VCr als VCRL voor BOOM-1 niet aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Dat is een verslechtering in vergelijking tot voorgaande jaren.

Tabel 5. Statistische parameters voor koper in een monster compost en een monster zuiveringsslib.

Koper	Compost (BOOM-1)	Zuiveringsslib (BOOM-2)
N	9	11
Gemiddelde (mg/kg)	52,5	43,5
Consensuswaarde (mg/kg)	55,7	45,1
r (mg/kg)	11,0	4,0
R (mg/kg)	25,3	17,2
VCr (%)	7,5	3,3
VCRL (%)	12,0	5,3
VCR (%)	17,2	14,1
Outliers	1	-
Geen resultaten geleverd	1	

### 3.1.2.5 Kwik

In tabel 6 worden de statistische parameters vermeld voor kwik. Voor beide monsters worden door de laboratoria 2, 4, 7 en 8 “kleiner dan”-gehalten gerapporteerd. Bovendien heeft lab 3 significant meer kwik bepaald in het monster zuiveringsslib dan de andere laboratoria; de gehalten wijken daarnaast te veel van elkaar af. De gehalten zijn derhalve zowel Grubb’s als Cochran outlier. Zowel de “kleiner dan”-gehalten als de resultaten van lab 3 voor BOOM-2 zijn niet in de berekeningen betrokken. Hierdoor daalt het aantal waarnemingen onder het, voor statistische berekeningen, gewenste minimum aantal. Hoewel de consensuswaarden van beide monsters nagenoeg gelijk zijn, voldoen VCr en VCRL in het compostmonster niet aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten en in het monster zuiveringsslib wel.

Tabel 6 Statistische parameters voor kwik in een monster compost en een monster zuiveringsslib.

Kwik	Compost (BOOM-1)	Zuiveringsslib (BOOM-2)
N	7	6
Gemiddelde (mg/kg)	0,111	0,094
Consensus waarde (mg/kg)	0,0905	0,0886
r (mg/kg)	0,030	0,0092
R (mg/kg)	0,091	0,055
VCr (%)	9,6	3,5
VCRL (%)	15,4	5,6
VCR (%)	29,5	20,9
Outliers	-	1
Onder rapportagegrens	4	4

### 3.1.2.6 Nikkel

In tabel 7 worden de statistische parameters vermeld voor nikkel. Voor beide monsters voldoen de VCr en de VCRL aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. De herhaalbaarheid en de binnenlab-reproduceerbaarheid voor dit element blijven daarmee in de tijd op het zelfde niveau.

Tabel 7 Statistische parameters voor nikkel in een monster compost en een monster zuiveringsslib.

Nikkel	Compost (BOOM-1)	Zuiveringsslib (BOOM-2)
N	11	11
Gemiddelde (mg/kg)	18,6	13,2
Consensus waarde (mg/kg)	20,3	13,6
r (mg/kg)	2,1	1,8
R (mg/kg)	9,8	6,0
VCr (%)	4,1	4,9
VCRL (%)	6,5	7,9
VCR (%)	18,9	16,2
Outliers	-	-

### 3.1.2.7 Lood

In tabel 8 worden de statistische parameters vermeld voor lood. Alleen VCr in het monster zuiveringsslib voldoet (net) niet aan het in tabel 2 genoemde criterium. Laboratorium 4 heeft voor dit monster geen resultaten ingestuurd. Lab 3 heeft voor het monster compost resultaten geleverd die significant teveel van elkaar te verschillen. Deze Cochran-outlier is niet in de verdere berekeningen betrokken.

Tabel 8 Statistische parameters voor lood in een monster compost en een monster zuiveringsslib.

Lood	Compost (BOOM-1)	Zuiveringsslib (BOOM-2)
N	10	10
Gemiddelde (mg/kg)	40,6	32,5
Consensus waarde (mg/kg)	47,3	37,2
r (mg/kg)	5,25	5,5
R (mg/kg)	18,4	14,2
VCr (%)	4,6	6,1
VCRL (%)	7,4	9,7
VCR (%)	16,2	15,6
Outliers	1	-
Onder rapportagegrens		1

### 3.1.2.8 Zink

In tabel 9 worden de statistische parameters vermeld voor zink. Voor beide monsters voldoen de VCr en de VCRL aan de in tabel 2 genoemde criteria. Net als voor nikkel liggen de berekende herhaalbaarheid en binnenlab-reproduceerbaarheid op hetzelfde niveau als in voorgaande jaren.

Tabel 9 Statistische parameters voor zink in een monster compost en een monster zuiveringsslib.

Zink	Compost (BOOM-1)	Zuiveringsslib (BOOM-2)
N	11	11
Gemiddelde (mg/kg)	148	126
Consensus waarde (mg/kg)	167	137
r (mg/kg)	11,8	16,2
R (mg/kg)	50,7	40,9
VCr (%)	2,8	4,6
VCRL (%)	4,6	7,3
VCR (%)	12,2	11,6
Outliers	-	-



## 4 Conclusies

In iets meer dan de helft (9) van de 16 gevallen komen de gemiddelde gehalten gemeten goed overeen (verschil kleiner dan 10%) met de consensuswaarden gevonden in het MARSEP programma van WEPAL (Departement Omgevingswetenschappen/Sectie Bodemkwaliteit); bijna de helft van alle gemiddelden verschillen dus meer dan 10%. Dat is een verslechtering ten opzichte van 2006, toen het verschil slechts in twee gevallen groter was dan 10%. De meeste berekende waarden voor VCr en de VCRL voldoen aan de criteria van de in het accreditatie programma ‘Wet bodembescherming’ (5) genoemde variatiecoëfficiënten. Echter, het aantal waarden dat niet daar aan voldoet, is ongeveer verdubbeld ten opzichte van vorig jaar. Deze toename is dus eveneens een verslechtering ten opzichte van het resultaat van 2006. Een uitzondering is arseen; voor dit element zijn de resultaten beter dan in voorgaande jaren. Daarentegen scoort met name cadmium slechter dan in 2006, maar ook voor chroom en koper zijn resultaten gerapporteerd die zowel binnen als tussen labs grotere verschillen vertonen dan in vorige jaren.

Kwik buiten beschouwing latend, is ook in dit ringonderzoek weer een aantal resultaten als “kleiner-dan-gehalte” gerapporteerd. De labs 4, 7 en 8 hanteren daarbij voor cadmium een relatief hoge bepaalbaarheidsgrens. Bij het monster zuiveringsslib is dat opmerkelijk omdat de consensuswaarde kleiner is dan die bepaalbaarheidsgrens. Dit roept vraagtekens op omdat de toegepaste methode dezelfde is als bij de labs die wel onder de consensuswaarde rapporteren. Voor kwik zijn de meeste “kleiner-dan-gehalten” gerapporteerd; vermoedelijk is het echter met de toegepaste methode niet mogelijk om significant lagere gehalten (dan de consensuswaarde) kwantitatief te bepalen. Laboratorium 8 hanteert, net als in 2006, een rapportagegrens die een factor 2 boven de consensuswaarde ligt.

De berekende Z-scores zijn in het algemeen goed (tussen  $-2$  en  $+2$ ). Daar moet de kanttekening bij worden geplaatst dat de verschillen binnen en tussen labs echter groter zijn dan vorige jaren. De Z-score is een maat voor de afwijking van het ringtestgemiddelde en heeft een verwachtingswaarde 0 (nul). Een score groter dan  $+2$  of kleiner dan  $-2$  moet voor een laboratorium aanleiding zijn om de oorzaak van de afwijking te achterhalen. Na verwijdering van “outliers” is bij drie van de 11 laboratoria de absolute waarde van de Z-score, voor één of twee elementen (iets) groter dan 2.

Er is een goede overeenstemming in de gemiddelde gehalten gevonden bij de analyse van het monster Compost (MARSEP 211) in 2006 en 2007. Alleen voor cadmium en koper bedraagt het verschil meer dan 10%. De variatiecoëfficiënten VCr en VCRL zijn in 2007 alleen voor arseen, chroom en lood beter dan in 2006; voor de andere elementen (iets) slechter.

## 5 Literatuur

Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden, 1998, 86, Besluit kwaliteit en gebruik overige organische meststoffen.

Staatscourant van het Koninkrijk der Nederlanden, 1998, 99, Regeling bemonstering en analyse overige organische meststoffen.

J.J.M. Driessen, J.J. van Oostrom - Resultaten ringtest 2006 zware metalen en arseen in een monster compost en een monster zuiveringsslib in het kader van de regeling “Bemonstering en analyse overige organische meststoffen”, RIKILT rapport 2006.016.

ISO 5725, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, First edition 1994-12-15

Wet bodembescherming, wet van 3 juli 1986, Stb. 1994, 374

A. van Polanen, J.J. van Oostrom en A.H. Roos - Resultaten ringtest 1997 zware metalen en arseen in grond en compost in het kader van de regeling “Bemonstering en analyse overige organische meststoffen” (BOOM), RIKILT rapport 98.00

## Bijlage A Resultaten BOOM ringtest 2007 zware metalen en arseen in een monster compost (MARSEP 211)

Lab.	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink	
1	7,12	6,78	0,40	0,41	33,4	32,5	50,7	51,6	0,086	0,075	42,2	42,6	19,4	20,0	144	147
2	3,212	3,776	0,323	0,290	20,36	19,03	41,88	39,68	< 0,05	0,057	30,53	34,21	11,89	11,87	123,7	128,2
3	6,62	6,57	0,40	0,40	21,41	20,86	69,02	53,35	0,167	0,157	56,21	42,86	19,14	19,49	173,9	164,2
4	5,4	5,3	0,51	0,50	40	37	g.r.	g.r.	< 0,10	< 0,10	50	46	23	22	170	160
5	4,93	5,03	0,48	0,50	33,3	32,7	47,9	47,4	0,08	0,10	43,3	42,9	19,7	19,2	142,2	147,3
6	5,09	5,16	0,408	0,386	33,8	36,1	58,4	57,6	0,155	0,140	32,8	36,1	14,1	16,2	136	137
7	4,6	4,4	< 0,4	< 0,4	21	22	39	37	< 0,05	< 0,05	33	29	14	14	120	110
8	6,038	6,462	0,654	0,654	41,31	41,35	62,62	57,85	< 0,2	< 0,2	40,50	41,19	19,27	19,62	149,1	146,2
9	5	6	0,397	0,512	37,30	35,82	58,48	57,29	0,10	0,08	40,01	42,28	23,22	22,40	170,09	175,25
10	6,577	6,826	0,361	0,269	28,735	27,340	62,372	57,949	0,120	0,103	39,924	42,737	19,777	18,527	153,421	150,832
11	5,1	5,3	0,56	0,55	37	35	58	57	0,097	0,090	51	51	22	20	158	159
N	11		10		11		9		7		10		11		11	
Gem.	5,51		0,448		31,2		52,5		0,111		40,6		18,6		148	
Consensus- waarde	4,59		0,511		30,0		55,7		0,0905		47,3		20,3		167	
r	0,80		0,097		3,08		11,0		0,030		5,25		2,11		11,8	
R	2,97		0,31		21,2		25,3		0,091		18,4		9,8		50,7	
VCr	5,2		7,7		3,5		7,5		9,6		4,6		4,1		2,8	
VCRL	8,3		12,4		5,6		12,0		15,4		7,4		6,5		4,6	
VCR	19,2		24,5		24,2		17,2		29,5		16,2		18,9		12,2	

Statistische parameters na eliminatie van outliers volgens Cochran en/of Grubbs.

g.r. = geen resultaat geleverd

**Bijlage B Resultaten BOOM ringtest 2007 zware metalen en arseen in een monster zuiveringslib (Sewage sludge; MARSEP 232)**

Lab.	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink	
1	6,56	5,97	0,16	0,28	20,1	16,0	40,6	40,7	0,068	0,078	31,7	33,5	14,5	12,4	116	117
2	4,448	3,462	0,486	0,506	25,07	25,73	50,04	52,72	0,063	< 0,05	40,86	37,71	17,58	16,97	143,5	142,4
3	5,58	4,92	0,23	0,28	11,08	11,33	42,73	40,49	0,326	0,203	36,71	31,47	12,89	12,81	126,4	127,9
4	4,5	4,6	< 0,40	< 0,40	22	27	45	50	< 0,10	< 0,10	g.r.	g.r.	14	14	120	140
5	4,21	4,43	0,31	0,33	22,9	21,5	38,1	38,9	0,09	0,09	34,8	34,5	12,8	13,4	118,5	121,1
6	4,69	4,56	0,236	0,249	17,4	19,2	42,3	40,9	0,112	0,117	24,3	25,5	9,48	11,17	113	112
7	4,1	4,3	< 0,4	< 0,4	< 15	< 15	30	31	< 0,05	< 0,05	23	24	9,1	9,6	93	99
8	6,808	6,423	< 0,5	< 0,5	28,69	26,58	49,62	50,38	< 0,2	< 0,2	36,50	37,15	15,08	14,73	137,0	131,8
9	5	5	0,188	0,228	23,86	24,58	47,55	47,60	0,08	0,08	34,63	29,61	14,07	13,17	149,87	136,91
10	<b>9,586</b>	<b>9,341</b>	0,218	0,231	19,843	19,006	48,693	46,623	0,122	0,121	34,398	33,925	13,917	13,559	138,660	128,977
11	4,9	4,9	0,37	0,36	23	22	42	42	0,086	0,084	34	31	13	13	130	130
N	10		8		10		11		6		10		11		11	
Gem.	4,97		0,291		21,3		43,5		0,094		32,5		13,2		126	
Consensus- waarde	4,20		0,321		19,6		45,1		0,0886		37,2		13,6		137	
r	0,89		0,098		4,6		4,0		0,0092		5,5		1,8		16,2	
R	2,5		0,29		13,7		17,2		0,055		14,2		6,0		40,9	
VC <sub>r</sub>	<b>6,4</b>		<b>12,1</b>		<b>7,7</b>		3,3		3,5		<b>6,1</b>		4,9		4,6	
VC <sub>RL</sub>	10,2		<b>19,3</b>		<b>12,3</b>		5,3		5,6		9,7		7,9		7,3	
VC <sub>R</sub>	18,1		35,0		22,9		14,1		20,9		15,6		16,2		11,6	

Statistische parameters na eliminatie van outliers volgens Cochran en/of Grubbs.

g.r. = geen resultaat geleverd

**Bijlage C Z-scores behaald in de BOOM ringtest 2007 in een monster compost (Cmpst) (MARSEP 211) en een monster zuiveringsslib (Zslb) (MARSEP 232), na verwijdering outliers**

Lab.	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink	
	Cmpst	Zslb	Cmpst	Zslb	Cmpst	Zslb	Cmpst	Zslb	Cmpst	Zslb	Cmpst	Zslb	Cmpst	Zslb	Cmpst	Zslb
1	1,39	1,48	-0,40	-0,72	0,23	-0,69	-0,15	-0,48	-0,96	-1,12	0,29	0,03	0,33	0,10	-0,17	-0,67
2	-1,95	-1,15	-1,32	<b>2,07</b>	-1,56	0,85	-1,33	1,31	n.b.	n.b.	-1,28	1,38	-1,95	1,92	-1,27	1,18
3	1,04	0,32	-0,45	-0,37	-1,37	<b>-2,12</b>	0,99	-0,32	1,63	n.b.	n.b.	0,33	0,21	-0,18	1,17	0,08
4	-0,16	-0,48	0,53	n.b.	0,98	0,66	n.b.	0,66	n.b.	n.b.	1,16	n.b.	1,14	0,36	0,94	0,28
5	-0,51	-0,74	0,39	0,29	0,24	0,18	-0,55	-0,84	-0,66	-0,21	0,40	0,44	0,25	-0,07	-0,21	-0,44
6	-0,37	-0,39	-0,48	-0,49	0,50	-0,64	0,63	-0,32	1,17	1,09	-0,96	-1,53	-1,00	-1,39	-0,67	-0,95
7	-0,98	-0,88	n.b.	n.b.	-1,32	n.b.	-1,64	<b>-2,18</b>	n.b.	n.b.	-1,50	-1,81	-1,34	-1,85	-1,89	<b>-2,10</b>
8	0,71	1,88	1,92	n.b.	1,37	1,32	n.b.	1,08	n.b.	n.b.	0,04	0,88	0,25	0,79	-0,04	0,58
9	-0,01	0,04	0,06	-0,84	0,72	0,60	0,61	0,67	-0,66	-0,74	0,09	-0,07	1,23	0,18	1,37	1,21
10	1,15	n.b.	-1,24	-0,68	-0,43	-0,40	0,87	0,69	0,02	1,46	0,12	0,34	0,17	0,24	0,21	0,54
11	-0,30	-0,08	1,00	0,74	0,64	0,24	0,57	-0,26	-0,55	-0,48	1,63	0,01	0,71	-0,11	0,57	0,28

n.b. = niet berekend (geen resultaat geleverd, kleiner-dan-resultaat of outlier)

**Bijlage D Vergelijking proficiency test voor BOOM-laboratoria in hetzelfde monster compost (MARSEP 211) in 2006 en 2007, na verwijdering outliers**

	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink	
	2006	2007	2006	2007	2006	2007	2006	2007	2006	2007	2006	2007	2006	2007	2006	2007
N	12	11	10	10	12	11	12	9	8	7	12	10	12	11	12	11
Gem.	5,54	5,51	0,52	0,448	32,9	31,2	61	52,5	0,10	0,11	45	40,6	20,2	18,6	159	148
Consensuswaarde	4,59	4,59	0,51	0,511	30,0	30,0	55,7	55,7	0,0905	0,0905	47,3	47,3	20,3	20,3	167	167
r	2,31	0,80	0,11	0,097	4,32	3,08	8,15	11,0	0,006	0,030	8,67	5,25	1,62	2,11	9,86	11,8
R	4,5	2,97	0,16	0,31	21,1	21,2	12,9	25,3	0,109	0,091	16,7	18,4	6,6	9,8	42,9	50,7
VC <sub>T</sub>	14,9	5,2	7,4	7,7	4,7	3,5	4,8	7,5	2,2	9,6	6,9	4,6	2,9	4,1	2,2	2,8
VC <sub>RL</sub>	23,8	8,3	11,8	12,4	7,5	5,6	7,7	12,0	3,6	15,4	11,1	7,4	4,6	6,5	3,6	4,6
VC <sub>R</sub>	29,2	19,2	10,8	24,5	22,9	24,2	7,6	17,2	38,3	29,5	13,4	16,2	11,6	18,9	9,7	12,2