

Projectnr.: 71.313.01
Projecttitel: Borging BOOM laboratoria

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

Projectleider: J.J.M. Driessen

Rapport 2006.016

december 2006

Resultaten ringtest 2006 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
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen
Postbus 230, 6700 AE Wageningen
Tel: 0317-475422
Fax: 0317-417717
Internet: www.rikilt.wur.nl

Copyright 2006, 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.*

VERZENDLIJST

Ministerie Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, Directie Landbouw (ir. P. Munters, drs. Y.M.H. Kleintjes, ing. H. Bos)

Ministerie 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 (R. Elders)

Analytico Milieu B.V., Barneveld (J. Breukelman)

Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek, Oosterbeek (M.J. van Oostrum)

Envirolab Milieulaboratorium B.V., Oosterhout (E.P.M. van Amelsvoort)

Grond, Gewas- en Milieulaboratorium "Zeeuws-Vlaanderen" B.V., Graauw (J.C. Heijens)

Laboratorium Wetterskip Fryslân, Leeuwarden (A. Slob)

SGS Laboratory Services, 's-Gravenpolder (C. de Rover)

Silliker B.V., Ede (J.W.M. Jaartsveld)

AL-West C.V., Deventer (J. Dinkla/J. Havinga)

Waterschap Hunze en Aa's, Veendam (G. Jansen)

Wageningen Universiteit, Departement Omgevingswetenschappen/Sectie Bodemkwaliteit (A. Eijgenraam)

ABSTRACT

Resultaten ringtest 2006 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 2006 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 2006.016 December 2006
Ing. J.J.M. Driessen and J.J. van Oostrom
RIKILT - Institute of Food Safety
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 and arsenic. By BOOM, normalized methods (NEN) are prescribed for the determination of these elements. 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) were sent to the participating labs, being one compost (MARSEP 211) and one sewage sludge sample (MARSEP 254). The laboratories were left free to choose their own method of analysis. The reports of analysis show that the required method NEN 6465 for destruction of the sample is rarely applied. Many laboratories applied an other sample destruction method, often combined with microwave treatment. According to the information presented by the participating laboratories mercury was determined by ‘cold vapour AAS’. The other elements were mainly determined by ICP-AES^a). However, one lab measured arsenic and/or cadmium by application of graphite furnace AAS and one of the labs determined arsenic by the hydride formation technique.

Former results show that there is no discrepancy between the applied methods. Besides most results are in reasonable agreement with the expected values (consensus). Most of the average results are within accepted coefficients of variation. However some between-laboratory-results vary considerably, especially arsenic and mercury.

^a Remark:

Currently BOOM is under revision in order to accept also other suitable methods of analysis.

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

In general Z-scores are good; most calculated Z-scores vary between -2 and $+2$. The performance of the laboratories, derived from CV_r and CV_{RL} , seems to be improved with respect to the last years.

The sewage sludge sample (MARSEP 254) was also analyzed in 2005. The mean results are in good agreement. Also the coefficients of variation CV_r and CV_{RL} seem to be improved with respect to 2005.

INHOUDSOPGAVE	blz
ABSTRACT	1
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 MATERIAAL EN METHODEN	8
2.1 Monstermateriaal	8
2.2 Analysemethoden	8
3 RESULTATEN EN DISCUSSIE	9
3.1 Resultaten BOOM ringtest zware metalen.	9
3.1.1 Opzet van de ringtest	9
3.1.2 Resultaten en conclusies ringtest zware metalen	9
3.1.2.1 Resultaten en conclusies ringtest arseen in een monster compost en een monster zuiveringsslib	10
3.1.2.2 Resultaten en conclusies ringtest cadmium in een monster compost en een monster zuiveringsslib	11
3.1.2.3 Resultaten en conclusies ringtest chroom in een monster compost en een monster zuiveringsslib	12
3.1.2.4 Resultaten en conclusies ringtest koper in een monster compost en een monster zuiveringsslib	12
3.1.2.5 Resultaten en conclusies ringtest kwik in een monster compost en een monster zuiveringsslib	13
3.1.2.6 Resultaten en conclusies ringtest nikkel in een monster compost en een monster zuiveringsslib	13
3.1.2.7 Resultaten en conclusies ringtest lood in een monster compost en een monster zuiveringsslib	14
3.1.2.8 Resultaten en conclusies ringtest zink in een monster compost en een monster zuiveringsslib	14
4 CONCLUSIE	16
LITERATUUR	17
BIJLAGEN	
Bijlage A	Resultaten BOOM ringtest 2006 zware metalen en arseen in een monster compost (MARSEP 211), in mg/kg droge stof
Bijlage B	Resultaten BOOM ringtest 2006 zware metalen en arseen in een monster zuiveringsslib (Sewage sludge; MARSEP 254), in mg/kg droge stof
Bijlage C	Toegepaste methoden van onderzoek
Bijlage D	Z-scores behaald in de BOOM ringtest 2006 in een monster compost (Cmpst) (MARSEP 211) en een monster zuiveringsslib (Zslb) (MARSEP 254), na verwijdering outliers
Bijlage E	Vergelijking proficiency test voor BOOM-laboratoria in hetzelfde monster zuiveringsslib (MARSEP 254) in 2005 en 2006 (gemiddelden uitgedrukt in mg/kg droge stof)

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 bevatten naast nutriënten en organische stof ook zware metalen en arseen. In het kader van BOOM worden normen en methoden van onderzoek voorgeschreven (2). Het voornaamste doel van het besluit is de belasting van de bodem met zware metalen en arseen afkomstig van deze meststoffen te verminderen.

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).

Nagenoeg alle labs zijn overgegaan op andere methoden dan die welke door de Regeling “Bemonstering en analyse van overige organische meststoffen” worden voorgeschreven. Voor de monsterontsluiting wordt vaak een magnetronmethode toegepast, terwijl de bepaling van de verschillende elementen meestal met behulp van ICP (Inductief gekoppeld plasma) wordt verricht^b). Een enkele keer is de bepaling van arseen en cadmium met grafietoven-AAS gedaan en die van arseen middels de hydridegeneratietechniek.

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).

De meeste berekende waarden voor VC_T en de VC_{RL} gevonden bij deze ringtest voldoen aan de criteria van de in het accreditatie programma ‘Wet bodembescherming’ (5) genoemde variatiecoëfficiënten. Dit is een verbetering ten opzichte van het resultaat van 2005. Afwijkingen zijn echter opnieuw gevonden voor arseen (voor beide monsters) en één maal voor cadmium voor beide typen van de variatiecoëfficiënt.

Bij het compostmonster (MARSEP 211) is in totaal vier maal een “kleiner dan”-waarde gerapporteerd en bij monster zuiveringsslib (MARSEP 254) twee maal. Opmerkelijk is dat laboratorium 1 voor arseen in het zuiveringsslibmonster tweemaal <5 mg/kg droge stof rapporteert, terwijl gemiddeld 6,9 mg As per kg droge stof is vastgesteld en voor het monster compost (gemiddelde arseengehalte 5,5 mg/kg droge stof) 5,7 mg per kg droge stof. Laboratorium 2 heeft voor cadmium in het monster compost (gemiddeld 0,52 mg/kg ds) tweemaal $<0,4$ mg/kg ds gerapporteerd; deze waarde valt buiten het bereik

^b Opmerking:

Op ambtelijk niveau worden momenteel voorbereidingen getroffen om de wetgeving voor meststoffen aan te passen. Deze aanpassing zou onder andere tot gevolg kunnen hebben dat andere, bij voorkeur meer geschikte onderzoeksmethoden, worden geaccepteerd voor de vaststelling van de kwaliteit van BOOM-stoffen.

van gemiddelde $\pm VC_R$. Hetzelfde laboratorium hanteert voor kwik een te hoge rapportagegrens (0,2 mg Hg per kg ds in het compostmonster).

De resultaten van de afzonderlijke labs zijn, afgaande op het aantal Grubb's outliers, gemiddeld genomen redelijk in overeenstemming met de consensuswaarden. De resultaten voor de herhaalbaarheid en de binnen-labreproduceerbaarheid zijn overwegend goed vergeleken met de acceptabele variatiecoëfficiënten uit het Accreditatieprogramma Wet Bodembescherming. Alleen voor arseen in het compostmonster is die variatie (aanzienlijk) groter dan op basis van de acceptabele variatiecoëfficiënten (Accreditatieprogramma Wet Bodembescherming) mag worden verwacht; voor arseen in het monster zuiveringsslib en cadmium in het compostmonster zijn variatiecoëfficiënten berekend die iets groter zijn.

De berekende Z-scores zijn in het algemeen goed (tussen -2 en $+2$). 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 12 laboratoria de absolute waarde van de Z-score, voor één of twee elementen groter dan 2.

Er is een goede overeenstemming in de gemiddelde gehalten gevonden bij de analyse van het monster zuiveringsslib (MARSEP 254) in 2005 en 2006. De variatiecoëfficiënten VC_T en VC_{RL} zijn in 2006 vaak beter dan de vorig jaar berekende waarden.

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 zuiveringslib, compost en zwarte grond. Deze stoffen komen bij diverse processen vrij.

In het Besluit kwaliteit en gebruik overige organische meststoffen (1) worden zuiveringslib, 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. De laboratoria moeten de analyses uitvoeren volgens in de Regeling Bemonstering en analyse overige organische meststoffen (2) vastgestelde methoden. 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 METHODEN

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 254. Zowel van MARSEP 211 als van MARSEP 254 is één monster aan de deelnemende laboratoria gezonden, gecodeerd Monster 1 respectievelijk Monster 2. Aan een enkel laboratorium is een tweede maal monstermateriaal ter beschikking gesteld. Monster 2 (MARSEP 254) is ook geanalyseerd bij de ringtest 2005 (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

In de regeling Bemonstering en analyse overige organische meststoffen (2) wordt als destructiemethode voorgeschreven NEN 6465. Voor kwik in slib en compost wordt NEN 6439 toegepast en voor kwik in grond (o)NEN 5764. In tabel 1 wordt een overzicht gegeven van de in de Regeling voorgeschreven analysemethoden voor zuiveringsslib en compost.

Tabel 1 Voorgeschreven methoden voor zuiveringsslib en compost.

Element	Methode zuiveringsslib	Methode compost	Techniek
Arseen	NEN 6432	NEN 5760	Hydride generatie
Cadmium	NEN 6452	NEN 5762 Cd > 2,5 mg/kg droge stof	Vlam-AAS
Cadmium		NEN 6458 Cd < 2,5 mg/kg droge stof	Grafietoven-AAS
Chroom	NEN 6448	NEN 5767 Cr-gehalte wijkt > 15 % af van de grenswaarde	Vlam-AAS
Chroom		NEN 5763 Cr-gehalte wijkt < 15 % af van de grenswaarde	Vlam-AAS
Koper	NEN 6451	NEN 5758	Vlam-AAS
Kwik	NEN 6439	(O)NEN 5764	Koudedamp-AAS
Nikkel	NEN 6465	NEN 5765	Vlam-AAS
Lood	NEN 6453	NEN 5761	Vlam-AAS
Zink	NEN 6443	NEN 5759	Vlam-AAS

In het kader van de ringtest is ieder laboratorium 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 EN DISCUSSIE

3.1 Resultaten BOOM ringtest zware metalen.

3.1.1 Opzet van de ringtest

Het ringonderzoek bestond uit de bepaling van de gehalten aan metalen en arseen die in het besluit (1) respectievelijk de regeling (2) worden genoemd. In de ringtest is door alle geregistreerde BOOM laboratoria (n=11) en het RIKILT als Rijkstoezichthouder geparticipeerd. De ringtest is uitgevoerd met behulp van twee monsters. De monsters zijn in duplo geanalyseerd. Het betreft een monster compost, te weten MARSEP 211 en een monster zuiveringsslib (Sewage sludge), te weten MARSEP 254. Het tweede monster (MARSEP 254) is ook bij de ringtest van 2005 geanalyseerd.

3.1.2 Resultaten en conclusies ringtest zware metalen

Bij de rapportage van de gevonden gehalten is door bijna alle laboratoria tevens vermeld welke ontsluitings- en meettechniek is toegepast. Vrijwel geen enkel laboratorium ontsluit de monsters volgens de voorgeschreven methode (NEN 6465). De helft van het aantal labs is overgegaan op een magnetronontsluiting volgens (o)-NEN 6961; een aantal andere laboratoria geeft aan volgens NVN 5770 te ontsluiten. Voor de uiteindelijke meting van de verschillende elementen wordt door vrijwel geen van de laboratoria nog de voorgeschreven methode gevolgd. De meeste metingen worden met behulp van een ICP-bepaling uitgevoerd. Een uitzondering vormt de bepaling van arseen en cadmium die door één deelnemend laboratorium met grafietoven-AAS is gemeten. De hydridegeneratietechniek voor arseen wordt door één laboratorium toegepast; dit lab doet geen opgave of het hier de voorgeschreven methode NEN 5760 betreft.

Opmerking:

Op ambtelijk niveau worden momenteel voorbereidingen getroffen om de wetgeving voor meststoffen aan te passen. Deze aanpassing zou onder andere tot gevolg kunnen hebben dat andere, bij voorkeur meer geschikte onderzoeksmethoden, worden geaccepteerd voor de vaststelling van de kwaliteit van BOOM-stoffen.

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

De variatiecoëfficiënten van de herhaalbaarheid (VC_r) en van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid (VC_{RL}) van de metingen, zijn getoetst aan de waarden vermeld in het Accreditatieprogramma “Wet Bodembescherming” (5); zie tabel 2.

Tabel 2 Variatiecoëfficiënten van de herhaalbaarheid VC_r en van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid VC_{RL} volgens het Accreditatieprogramma “Wet Bodembescherming”.

Element	VC_r (%)	VC_{RL} (%)
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 (VC_{RL}) is 1,6 maal de variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid.

Ter informatie is tevens de variatiecoëfficiënt van de tussen-lab-reproduceerbaarheid berekend (VC_R).

In bijlagen A en B worden de door de deelnemende laboratoria gerapporteerde resultaten van de ringtest gegeven. In bijlage C zijn de toegepaste methoden samengevat.

Bijlage D 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 E zijn de statistische parameters voor Monster 2 (MARSEP 254) vergeleken met de resultaten van hetzelfde monster uit de ringtest van 2005 (3).

3.1.2.1. Resultaten en conclusies ringtest arseen in een monster compost en een monster zuiveringsslib

In tabel 3 worden de statistische parameters vermeld voor arseen in een monster compost en een monster zuiveringsslib. Er zijn geen outliers vastgesteld. Bij het monster zuiveringsslib zijn door één laboratorium (no. 1) twee “kleiner dan”-opgaven gedaan. Deze “kleiner dan”-waarden zijn uitgesloten bij de statistische berekeningen.

Laboratorium 5 heeft voor beide monsters slechts één resultaat geleverd. Het is opvallend dat hetzelfde laboratorium dat ook in 2005 deed. Dit laboratorium zal worden gevraagd hiervoor een verklaring te geven.

Voor het monster compost voldoet de berekende VC_r en VC_{RL} van arseen niet aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten; voor het monster zuiveringsslib net niet. Daardoor blijkt uit dit ringonderzoek opnieuw dat de deelnemende laboratoria moeite hebben met de bepaling van arseengehalten op een niveau van circa 6 mg per kg droge stof.

Tabel 3 Statistische parameters voor arseen in een monster compost en een monster zuiveringslib.

Arseen	Compost	Zuiveringslib
N	12	11
Gemiddelde (mg/kg ds)	5,5	6,9
Consensus waarde (mg/kg)	4,59	6,50
r (mg/kg ds)	2,3	1,4
R (mg/kg ds)	5	5,9
VC _r (%)	15	7,5
VC _{RL} (%)	24	12
VC _R (%)	29	31
Outliers	-	-

3.1.2.2. Resultaten en conclusies ringtest cadmium in een monster compost en een monster zuiveringslib

In tabel 4 worden de statistische parameters vermeld voor cadmium in een monster compost en een monster zuiveringslib. Voor het monster compost voldoen de VC_r en de VC_{RL} voor cadmium (net) niet aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Het zuiveringslibmonster voldoet nu, in tegenstelling tot 2005, wel aan deze criteria. Voor beide monsters is laboratorium 10 als “Grubb’s upper outlier” (significant te hoog resultaat) verwijderd.

Door laboratorium 2 werden voor cadmium in monster 1 (compost) “kleiner dan”-gehalten gerapporteerd. Voor de berekeningen zijn deze duplo’s verwijderd.

Tabel 4 Statistische parameters voor cadmium in een monster compost en een monster zuiveringslib.

Cadmium	Compost	Zuiveringslib
N	10	11
Gemiddelde (mg/kg ds)	0,52	1,7
Consensus waarde (mg/kg)	0,511	1,78
r (mg/kg ds)	0,11	0,21
R (mg/kg ds)	0,16	0,65
VC _r (%)	7,4	4,3
VC _{RL} (%)	12	7,0
VC _R (%)	11	14
Outliers	1	1

3.1.2.3. Resultaten en conclusies ringtest chroom in een monster compost en een monster zuiveringsslib

In tabel 5 worden de statistische parameters vermeld voor chroom in een monster compost en een monster zuiveringsslib. Voor beide monsters voldoen de VC_r en de VC_{RL} aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten.

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

Chroom	Compost	Zuiveringsslib
N	12	12
Gemiddelde (mg/kg ds)	32,9	67,5
Consensus waarde (mg/kg)	30,0	61,0
r (mg/kg ds)	4,3	9,0
R (mg/kg ds)	21	28
VC_r (%)	4,7	4,7
VC_{RL} (%)	7,5	7,6
VC_R (%)	23	15
Outliers	-	-

3.1.2.4. Resultaten en conclusies ringtest koper in een monster compost en een monster zuiveringsslib

In tabel 6 worden de statistische parameters vermeld voor koper in een monster compost en een monster zuiveringsslib. Voor beide monsters voldoen de VC_r en de VC_{RL} aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 2 (zuiveringsslib) is laboratorium 11 als “Grubb’s lower outlier” (significant te laag resultaat) vastgesteld; de resultaten hiervan zijn niet in de berekeningen begrepen.

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

Koper	Compost	Zuiveringsslib
N	12	11
Gemiddelde (mg/kg ds)	60,6	450
Consensus waarde (mg/kg)	55,7	424,0
r (mg/kg ds)	8,1	21
R (mg/kg ds)	13	89
VC_r (%)	4,8	1,7
VC_{RL} (%)	7,7	2,7
VC_R (%)	7,6	7,1
Outliers	-	1

3.1.2.5. Resultaten en conclusies ringtest kwik in een monster compost en een monster zuiveringsslib

In tabel 7 worden de statistische parameters vermeld voor kwik in een monster compost en een monster zuiveringsslib. Voor beide monsters voldoen de VC_r en de VC_{RL} aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten; bij het compostmonster echter pas na verwijdering van drie “Cochran outliers” (significant te groot duploverschil), te weten de laboratoria 11, 3 en 4. Voor dit monster is door laboratorium 2 tweemaal een “kleiner dan”-gehalte gerapporteerd; deze waarden zijn eveneens niet in de berekeningen betrokken. Het niveau van deze bepaalbaarheidsgrens is overigens twee keer zo hoog als het ringtestgemiddelde. Opvallend is dat de overige laboratoria wel in staat zijn om op het niveau van het ringtestgemiddelde (of consensuswaarde) kwantitatieve metingen te verrichten. Laboratorium 2 zal worden gevraagd te onderzoeken of de bepaalbaarheids- of rapportagegrens kan worden verlaagd.

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

Kwik	Compost	Zuiveringsslib
N	8	12
Gemiddelde (mg/kg ds)	0,10	1,7
Consensus waarde (mg/kg)	0,0905	1,8
r (mg/kg ds)	0,006	0,28
R (mg/kg ds)	0,11	0,67
VC_r (%)	2,2	6,0
VC_{RL} (%)	3,6	9,6
VC_R (%)	38	14
Outliers	3	-

3.1.2.6. Resultaten en conclusies ringtest nikkel in een monster compost en een monster zuiveringsslib

In tabel 8 worden de statistische parameters vermeld voor nikkel in een monster compost en een monster zuiveringsslib. Voor beide monsters voldoen de VC_r en de VC_{RL} aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Laboratorium 3 heeft voor het monster zuiveringsslib resultaten gerapporteerd, die als “Cochran outlier” zijn aan te merken en daarom geen deel hebben uitgemaakt van de berekeningen.

Tabel 8 Statistische parameters voor nikkel in een monster compost en een monster zuiveringslib.

Nikkel	Compost	Zuiveringslib
N	12	11
Gemiddelde (mg/kg)	20,2	38,7
Consensus waarde (mg/kg)	20,3	38,5
r (mg/kg)	1,6	3,4
R (mg/kg)	6,6	11
VC _r (%)	2,9	3,1
VC _{RL} (%)	4,6	5,0
VC _R (%)	12	9,9
Outliers	-	1

3.1.2.7. Resultaten en conclusies ringtest lood in een monster compost en een monster zuiveringslib

In tabel 9 worden de statistische parameters vermeld voor lood in een monster compost en een monster zuiveringslib. Hoewel dat voor het monster compost maar net van toepassing is, voldoen VC_r en VC_{RL} bij beide monsters aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten.

Tabel 9 Statistische parameters voor lood in een monster compost en een monster zuiveringslib.

Lood	Compost	Zuiveringslib
N	12	12
Gemiddelde (mg/kg)	44,6	110
Consensus waarde (mg/kg)	47,3	117
r (mg/kg)	8,7	6,1
R (mg/kg)	17	33
VC _r (%)	6,9	2,0
VC _{RL} (%)	11	3,2
VC _R (%)	13	11
Outliers	-	-

3.1.2.8. Resultaten en conclusies ringtest zink in een monster compost en een monster zuiveringslib

In tabel 10 worden de statistische parameters vermeld voor zink in een monster compost en een monster zuiveringslib. Voor beide monsters voldoen de VC_r en de VC_{RL} aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten.

Tabel 10 Statistische parameters voor zink in een monster compost en een monster zuiveringslib.

Zink	Compost	Zuiveringslib
N	12	12
Gemiddelde (mg/kg)	159	853
Consensus waarde (mg/kg)	167	940
r (mg/kg)	9,9	43
R (mg/kg)	43	319
VC _r (%)	2,2	1,8
VC _{RL} (%)	3,6	2,9
VC _R (%)	9,7	13
Outliers	-	-

4 CONCLUSIE

De gemiddelde gehalten gemeten bij de ringtest komen meestal goed overeen (verschil kleiner dan 10%) met de consensuswaarden gevonden in het MARSEP programma van WEPAL (Departement Omgevingswetenschappen/Sectie Bodemkwaliteit). De meeste berekende waarden voor VC_r en de VC_{RL} gevonden bij deze ringtest voldoen aan de criteria van de in het accreditatie programma 'Wet bodembescherming' (5) genoemde variatiecoëfficiënten. Dit is een verbetering ten opzichte van het resultaat van 2005. Afwijkingen zijn echter opnieuw gevonden voor arseen (voor beide monsters) en één maal voor cadmium voor beide typen van de variatiecoëfficiënt.

Uit dit ringonderzoek blijkt dat lage gehalten een enkele maal nog steeds met "kleiner dan" worden gerapporteerd. Bij het compostmonster (MARSEP 211) in totaal vier maal en bij monster zuiveringsslib (MARSEP 254) twee maal. Opmerkelijk is dat laboratorium 1 voor arseen in het zuiveringsslibmonster tweemaal <5 mg/kg droge stof rapporteert, terwijl gemiddeld 6,9 mg As per kg droge stof is vastgesteld en voor het monster compost (gemiddelde arseengehalte 5,5 mg/kg droge stof) 5,7 mg per kg droge stof. Laboratorium 2 heeft voor cadmium in het monster compost (gemiddeld 0,52 mg/kg ds) tweemaal $<0,4$ mg/kg ds gerapporteerd; deze waarde valt buiten het bereik van gemiddelde $\pm VC_R$. Hetzelfde laboratorium hanteert voor kwik een te hoge rapportagegrens (0,2 mg Hg per kg ds in het compostmonster).

De resultaten van de afzonderlijke labs zijn, afgaande op het aantal Grubb's outliers, gemiddeld genomen redelijk in overeenstemming met de consensuswaarden. De resultaten voor de herhaalbaarheid en de binnen-labreproduceerbaarheid zijn overwegend goed vergeleken met de acceptabele variatiecoëfficiënten uit het Accreditatieprogramma Wet Bodembescherming. Alleen voor arseen in het compostmonster is die variatie (aanzienlijk) groter dan op basis van de acceptabele variatiecoëfficiënten (Accreditatieprogramma Wet Bodembescherming) mag worden verwacht; voor arseen in het monster zuiveringsslib en cadmium in het compostmonster zijn variatiecoëfficiënten berekend die iets groter zijn.

De berekende Z-scores zijn in het algemeen goed (tussen -2 en $+2$). 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 12 laboratoria de absolute waarde van de Z-score, voor één of twee elementen groter dan 2.

Er is een goede overeenstemming in de gemiddelde gehalten gevonden bij de analyse van het monster Compost (MARSEP 254) in 2005 en 2006. De variatiecoëfficiënten VC_r en VC_{RL} zijn in 2006 vaak beter dan het vorig jaar.

LITERATUUR

1. Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden, 1998, 86, Besluit kwaliteit en gebruik overige organische meststoffen.
2. Staatscourant van het Koninkrijk der Nederlanden, 1998, 99, Regeling bemonstering en analyse overige organische meststoffen.
3. J.J.M. Driessen, J.J. van Oostrom en A. van Polanen - Resultaten ringtest 2005 zware metalen en arseen in twee monsters zuiveringsslib in het kader van de regeling “Bemonstering en analyse overige organische meststoffen” (BOOM), RIKILT rapport 2005.011.
4. ISO 5725, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, First edition 1994-12-15
5. Wet bodembescherming, wet van 3 juli 1986, Stb. 1994, 374
6. 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 98.008

Bijlage A Resultaten BOOM ringtest 2006 zware metalen en arseen in een monster compost (MARSEP 211), in mg/kg droge stof

Laboratorium	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink	
1	5,7	5,7	0,57	0,57	36,00	37	60	60,00	0,089	0,089	49	41	23	24	180	180
2	6,538	6,462	<0,4	<0,4	38,62	38,62	60,96	62,92	<0,2	<0,2	40,31	41,23	21,27	21,46	144,2	148,1
3	7,47	7,21	0,53	0,51	39,3	39,8	61,2	59,8	0,09	0,07	46,1	45,9	21,6	22,2	161	165
4	6,07	5,38	0,58	0,49	39,13	34,29	66,57	59,42	0,02	0,06	42,99	40,45	21,5	20,84	160,4	164,22
5	3,77		0,477	0,521	45,6	46,3	61,4	62,0	0,10	0,10	45,9	45,4	22,8	21,8	179	171
6	4,36	3,35	0,40	0,48	19,76	22,90	51,91	59,34	0,084	0,085	37,39	35,28	17,26	15,39	134,86	125,57
7	4,92	4,82	0,45	0,55	28,3	26,5	60,4	59,1	0,082	0,089	50,6	48,1	18,1	17,5	145	138
8	5,3	5,3	0,50	0,55	31	30	57	55	0,11	0,11	42	41	19	19	150	150
9	8,557	8,887	0,499	0,491	30,829	30,943	65,868	64,44 5	0,190	0,186	55,191	55,798	21,698	21,381	163,426	160,986
10	3,61	3,58	0,86	0,84	26,12	24,75	55,52	51,27	0,052	0,056	38,43	37,20	18,93	18,39	170,4	163,6
11	4,9	5,5	0,5	0,5	24	24	72	64	0,11	0,27	50	38	17	17	150	150
12	5,1	4,9	0,62	0,63	36	40	62	63	0,10	0,10	51	52	21	22	175	175
N	12		10		12		12		8		12		12		12	
Gem.	5,5		0,52		32,9		60,6		0,10		44,6		20,2		159	
Consensus- waarde	4,59		0,511		30,0		55,7		0,0905		47,3		20,3		167	
r	2,3		0,11		4,3		8,1		0,006		8,7		1,6		9,9	
R	4,5		0,16		21		13		0,11		17		6,6		43	
VC _r	15		7,4		4,7		4,8		2,2		6,9		2,9		2,2	
VC _{RL}	24		12		7,5		7,7		3,6		11		4,6		3,6	
VC _R	29		11		23		7,6		38		13		12		9,7	

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

Bijlage B Resultaten BOOM ringtest 2006 zware metalen en arseen in een monster zuiveringsslib (Sewage sludge; MARSEP 254), in mg/kg droge stof

Laboratorium	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink	
1	<5	<5	1,8	1,8	66,00	70	480	500	1,8	1,8	110	110	41	44	940	970
2	8,308	8,038	1,538	1,500	61,54	63,04	416,9	430,4	1,542	1,521	96,58	96,77	36,04	35,580	718,4	741,2
3	8,11	8,49	2,00	1,97	84,1	73,3	457	445	1,51	1,46	116	114	49,3	41,4	928	906
4	7,76	7,37	1,72	1,68	69,17	70,14	461,28	454,28	1,89	2,07	114,00	114,14	41,57	40,9	919,97	917,46
5	2,06		2,04	1,85	78,6	85,7	466	467	2,01	1,97	119	124	42,3	44	964	969
6	6,81	5,80	1,39	1,31	63,7	58,1	397,0	377,4	1,32	1,15	101,1	94,8	36,1	33,1	757,8	708,1
7	6,08	6,19	1,55	1,31	63,3	64,6	461	467	1,81	1,65	126	128	42,7	40,2	853	858
8	7,6	7,5	1,7	1,8	63	61	450	450	1,7	1,8	110	110	36	37	910	910
9	9,406	9,740	1,754	1,676	70,175	68,573	501,929	496,035	1,863	1,909	126,370	122,702	41,895	40,417	893,818	889,033
10	4,18	4,22	4,1	4,17	57,15	57,61	437,5	437,4	1,65	1,86	100,0	102,7	35,23	35,47	873	861,1
11	6,3	6,0	1,5	1,5	55	51	260	270	1,6	1,3	90	88	33	32	570	600
12	7,5	7,4	2,0	2,0	82	84	431	424	1,7	1,8	106	110	41	41	905	917
N	11		11		12		11		12		12		11		12	
Gem.	6,9		1,7		67,5		450		1,7		110		38,7		853	
Consensus- waarde	6,50		1,78		61,0		424,0		1,8		117		38,5		940	
r	1,4		0,21		9,0		21		0,28		6,1		3,4		43	
R	5,9		0,65		28		89		0,67		33		11		319	
VC _T	7,5		4,3		4,7		1,7		6,0		2,0		3,1		1,8	
VC _{RL}	12		7,0		7,6		2,7		9,6		3,2		5,0		2,9	
VC _R	31		14		15		7,1		14		11		9,9		13	

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

Bijlage C Toegepaste methoden van onderzoek

Laboratorium	Ontsluiting	Meting
1	o-NEN 6961	Hg: NEN 16772; overige elementen : NEN 6426
2	NVN 5770	Hg : NEN 5779; overige elementen : NPR 6425
3	NEN 6961	NEN 6426
4	NVN 5770	NEN 6426
5	HNO ₃ /HCl	NEN 6426; Hg: huismethode (koude damp AAS)
6	o-NEN 6961	Cd: NEN 6426 / NEN-EN-ISO 11885; Hg: NEN 16772; overige elementen: NEN-EN 13657 / ISO 11466
7	o-NEN 6961	Hg: NEN 16772; NEN 6966;
8	o-NEN 6961	Hg: NEN 16772; overige elementen : NEN 6966
9	o-NEN 6961	As: NEN 6964; Hg: NEN 16772; overige elementen: NEN 6966.
10	koningswater	As : hydride AAS; Hg : FIMS; overige elementen : NEN 6426
11	NVN 5770	Hg : NEN 5779 / NEN 16772; overige elementen : NEN 6426 / NEN-EN-ISO 11885
12	NVN 5770	As en Cd : grafietoven AAS; Hg : koude damp AAS; overige elementen : FAAS

Bijlage D Z-scores behaald in de BOOM ringtest 2006 in een monster compost (Cmpst) (MARSEP 211) en een monster zuiveringsslib (Zslb) (MARSEP 254), na verwijdering outliers.

Laboratorium	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	0,11	n.b.	0,88	0,44	0,49	0,05	-0,14	1,27	-0,33	0,45	0,07	0,04	1,45	1,03	1,43	0,91
2	0,65	0,70	n.b.	-0,79	0,78	-0,54	0,29	-0,86	n.b.	-0,70	-0,65	-1,11	0,52	-0,76	-0,83	-1,11
3	1,22	0,77	-0,02	1,26	0,90	1,15	-0,03	0,02	n.b.	-0,90	0,24	0,47	0,75	n.b.	0,30	0,57
4	0,13	0,37	0,25	0,00	0,52	0,22	0,52	0,24	n.b.	1,22	-0,49	0,39	0,43	0,69	0,25	0,59
5	-1,20	-2,67	-0,39	1,08	1,77	1,51	0,24	0,52	-0,04	1,26	0,18	1,03	0,93	1,20	1,10	1,02
6	-1,14	-0,33	-1,45	-1,54	-1,57	-0,69	-1,10	-2,03	-0,45	-1,96	-1,41	-1,00	-1,67	-1,08	-1,89	-1,08
7	-0,45	-0,42	-0,38	-1,19	-0,75	-0,37	-0,19	0,44	-0,42	0,15	0,81	1,50	-1,03	0,75	-1,14	0,02
8	-0,16	0,36	0,07	0,22	-0,33	-0,57	-1,02	-0,01	0,23	0,23	-0,53	0,04	-0,51	-0,58	-0,57	0,51
9	2,16	1,48	-0,47	0,07	-0,27	0,19	1,00	1,56	2,31	0,81	1,86	1,29	0,59	0,67	0,24	0,34
10	-1,32	-1,49	n.b.	n.b.	-1,01	-1,05	-1,59	-0,42	-1,26	0,26	-1,15	-0,71	-0,66	-0,88	0,56	0,12
11	-0,23	-0,41	-0,38	-0,88	-1,21	-1,50	1,62	n.b.	n.b.	-1,05	-0,10	-1,78	-1,38	-1,64	-0,57	-2,41
12	-0,36	0,30	1,87	1,32	0,69	1,60	0,41	-0,74	-0,04	0,23	1,18	-0,14	0,58	0,63	1,10	0,52

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

Bijlage E Vergelijking proficiency test voor BOOM-laboratoria in hetzelfde monster zuiveringsslib (MARSEP 254) in 2005 en 2006
(gemiddelden uitgedrukt in mg/kg droge stof)

	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink	
	2005	2006	2005	2006	2005	2006	2005	2006	2005	2006	2005	2006	2005	2006	2005	2006
N	10	11	12	11	12	12	12	11	12	12	12	12	12	11	12	12
Gem.	6,7	6,9	1,6	1,7	66,1	67,5	451	450	1,7	1,7	115	110	39,2	38,7	891	853
Consensuswaarde	6,50	6,50	1,78	1,78	61,0	61,0	424,0	424,0	1,8	1,8	117	117	38,5	38,5	940	940
r	2,2	1,4	0,40	0,21	9,1	9,0	32,5	21	1,2	0,28	9,1	6,1	3,0	3,4	62	43
R	4,8	5,9	1,9	0,65	16,6	28	77,8	89	1,9	0,67	41,3	33	13	11	172	319
VC _r	11	7,5	9,0	4,3	4,9	4,7	2,6	1,7	25	6,0	2,8	2,0	2,7	3,1	2,5	1,8
VC _{RL}	18	12	14	7,0	7,9	7,6	4,1	2,7	40	9,6	4,5	3,2	4,4	5,0	4,0	2,9
VC _R	26	31	43	14	9,0	15	6,2	7,1	40	14	13	11	11	9,9	6,9	13