

Projectnr.: 71.313.01
Borging BOOM laboratoria

Dit project kon gerealiseerd worden dankzij een financiële bijdrage uit het LNV programma 378

Projectleider: Ing. J.J.M. Driessen

Rapport 2002. 011

December 2002

RESULTATEN RINGTEST 2002 ZWARE METALEN EN ARSEEN IN TWEE
MONSTERS COMPOST IN HET KADER VAN DE REGELING "BEMONSTERING EN
ANALYSE OVERIGE ORGANISCHE MESTSTOFFEN" (BOOM).

A. van Polanen, J.J. van Oostrom en J.J.M. Driessen

Afdeling: Analyse & Ontwikkeling (A&O)

RIKILT – Instituut voor Voedselveiligheid
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen
Postbus 230, 6700 AE Wageningen
Telefoon 0317-475400
Telefax 0317-417717
Internet: www.rikilt.wageningen-ur.nl

Copyright 2002, 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

INTERN:

directeur
bum
auteur(s)
projectleider
programmameider
marketing & communicatie (2x)
bibliotheek (3x)

EXTERN:

Dienst Landbouwkundig Onderzoek (ir. K.J. van Ast)
Directie Wetenschap en Kennisoverdracht (dr. C.H.M. Julicher)
Directie Landbouw (ir. A.S.M. Tabak, ir. A.M. Burger, drs. N.H.G. Meijers)
Expertisecentrum LNV, Onderdeel Landbouw (ing. J. Janssen, ing. P.H. Hotsma)
Directie Juridische Zaken (mr. R.M.A. Guldenmund)
Werkgroep BOOM (12x, t.a.v. secretariaat: dhr. A. Venekamp, prov. Drenthe)
Acmaa B.V., Hengelo (M. Vennegoor)
Alcontrol B.V., Hoogvliet (R. Elders)
Analytico Milieu BV, Barneveld (G. Kreuning)
Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek, Oosterbeek (H. Hartemink)
Envirolab Milieulaboratorium B.V., Oosterhout (E.P.M. van Amelsvoort)
Grond, Gewas- en Milieulaboratorium "Zeeuws-Vlaanderen", Graauw (J.C. Heijens)
Laboratorium Wetterskip Fryslân, Leeuwarden (R. Herweyer)
Royal Haskoning Nederland B.V., Rotterdam (E.C.H. Weinholt)
SGS Laboratory Services, 's-Gravenpolder (W. Kok)
Silliker B.V., Ede (F. Schonewille)
Tauw B.V., Deventer (M.A. Otten-Scholten)
Waterschap Hunze en Aa's, Veendam (F. Kluivingh)
Wageningen Universiteit (D. van Dijk)

ABSTRACT

Resultaten ringtest 2002 zware metalen en arseen in twee monsters compost in het kader van de Regeling "Bemonstering en analyse overige organische meststoffen" (BOOM).

Results of an interlaboratory study in 2002 of heavy metals and arsenic in two samples compost according to Dutch regulation BOOM (in Dutch).

Report 2002.011

December 2002

A. van Polanen, J.J. van Oostrom and ing. J.J.M. Driessen

Institute of Food Safety (RIKILT)

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

10 tables, 4 annexes, 19 references

In The Netherlands a great quantity of domestic, agricultural and industrial organic wastes is liberated. After purification or composting processes these substances can be partly re-used as organic fertilisers on the condition that this does not lead to contamination of the environment. In the so called Dutch regulation "Besluit kwaliteit en gebruik Overige Organische Meststoffen" (BOOM) (1) sewage sludge, compost and soil are considered as organic fertilisers. For these fertilisers the regulation sets maximum residue limits for the heavy metals cadmium, chromium, copper, mercury, lead, nickel, zinc and arsenic. By BOOM, normalised methods (NEN) are prescribed for the determination of these elements.

RIKILT organised as supervisor of the regulation BOOM 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. The laboratories were left free to choose their own method of analysis. The reports of analysis show that nearly all laboratories applied a microwave destruction according to NVN 5770 in stead of the required method NEN 6465. Only mercury is measured with the required method (o)NEN 5764. The other elements were mainly determined by ICP-AES. However, four labs measured arsenic and/or cadmium by application of graphite furnace AAS. None of the labs used the required NEN 5760 method for determination of arsenic.

Results show that there is no discrepancy between the applied methods. Besides most results are in agreement with the expected values (consensus) and they are in general within accepted coefficients of variation.

In the study samples of the Wageningen University are used. The mean of the heavy metals content of the study shows a good similarity between the data obtained by the Department of Soil Science and Plant Nutrition of Wageningen University in the MARSEP (15) programs.

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

	blz.
ABSTRACT	1
INHOUD	3
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 MATERIAAL EN METHODEN	7
2.1 Monstermateriaal	7
2.2 Analysemethoden	7
3 RESULTATEN EN DISCUSSIE	8
3.1 Resultaten BOOM ringtest zware metalen	8
3.1.1 <i>Opzet van de ringtest</i>	8
3.1.2 <i>Resultaten en conclusies ringtest zware metalen</i>	8
3.1.2.1 <i>Resultaten en conclusies ringtest arseen in twee monsters compost</i>	10
3.1.2.2 <i>Resultaten en conclusies ringtest cadmium in twee monsters compost</i>	10
3.1.2.3 <i>Resultaten en conclusies ringtest chroom in twee monsters compost</i>	11
3.1.2.4 <i>Resultaten en conclusies ringtest koper in twee monsters compost</i>	11
3.1.2.5 <i>Resultaten en conclusies ringtest kwik1 in twee monsters compost</i>	12
3.1.2.6 <i>Resultaten en conclusies ringtest nikkel in twee monsters compost</i>	12
3.1.2.7 <i>Resultaten en conclusies ringtest lood in twee monsters compost</i>	13
3.1.2.8 <i>Resultaten en conclusies ringtest zink in twee monsters compost</i>	13
4 CONCLUSIE	14
LITERATUUR	15
BIJLAGEN	
A Resultaten BOOM ringtest 2002 zware metalen en arseen in compost 1 (mg/kg droge stof).	
B Resultaten BOOM ringtest 2002 zware metalen en arseen in compost 2 (mg/kg droge stof).	
C Z-scores behaald in BOOM ringtest 2002 in twee monsters compost.	
D Vergelijking proficiency test voor BOOM-laboratoria in compost in hetzelfde monster in 2001 en 2002, 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 twee monsters compost afkomstig van Wageningen Universiteit.

Vrijwel geen enkel laboratorium ontsluit de monsters volgens de voorgeschreven methode (NEN 6465). Nagenoeg alle labs zijn overgegaan op een magnetronontsluiting volgens NVN 5770. Voor de bepaling van de verschillende elementen wordt alleen voor kwik nog de voorgeschreven (o)NEN 5764 gebruikt. Voor de overige elementen wordt in vrijwel alle gevallen een ICP bepaling uitgevoerd. Een uitzondering vormt de bepaling van arseen en/of cadmium die door vier deelnemende laboratoria met grafietoven-AAS zijn gemeten. De voorgeschreven hydridegeneratietechniek (NEN 5760) voor arseen, wordt door geen enkel laboratorium toegepast.

In het kader van de ringtest is ieder laboratorium vrijgelaten om de analysemethode te gebruiken welke voor het desbetreffende laboratorium gebruikelijk is. Het 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 overeen met de consensuswaarden gevonden in het MARSEP programma van de Department of Soil Science and Plant Nutrition van de Wageningen Universiteit (15).

De statistische verwerking is uitgevoerd met behulp van ISO 5725 (17). De VC(r) en de VC(R) gevonden bij de ringtest voldoen, met uitzondering van arseen in compost 2, aan de criteria van de in het accreditatie programma 'Wet bodembescherming' (18) genoemde variatiecoëfficiënten. Het grote aantal laboratoria dat voor As "kleiner dan ..." rapporteert kan de oorzaak zijn van de grotere variatiecoëfficiënt.

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. 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 in totaal zes maal zo'n waarde gevonden (bij verschillende labs en verschillende elementen). Vooral lab 12 is vaak als "outlier" aangemerkt.

Er is een goede overeenstemming in gehalten gevonden bij de analyse van hetzelfde monster compost in 2001.

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. 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 compost. Er is gebruik gemaakt van via de Wageningen Universiteit verkregen materiaal. Het betreft een monster compost, MARSEP 222, gecodeerd sample 1 en een monster compost, MARSEP 247, gecodeerd sample 2. Monster 1 (MARSEP 222) is ook geanalyseerd bij de ringtest 2001 (16). De monsters zijn gehomogeniseerd, verpakt en geëtiketteerd door de Vakgroep Bodemkunde en Plantenvoeding van de Wageningen Universiteit.

2.2 Analysemethoden

In de regeling Bemonstering en analyse overige organische meststoffen (2) wordt als destructiemethode voorgeschreven NEN 6465 (3). Voor kwik in compost wordt NEN 6439 (4) toegepast en voor kwik in grond (o)NEN 5764 (5). In tabel 1 wordt een overzicht gegeven van de in de Regeling voorgeschreven analysemethoden voor compost en zwarte grond.

Tabel 1. Voorgeschreven methoden voor compost en zwarte grond.

Element	Methode compost	Techniek
Arseen	NEN 5760 (6)	Hydride generatie
Cadmium	NEN 5762 (7)	Vlam-AAS Cd > 2,5 mg/kg droge stof
Cadmium	NEN 6458 (8)	Grafietoven-AAS Cd < 2,5 mg/kg droge stof
Chroom	NEN 5767 (9)	Vlam-AAS : als Cr-gehalte > 15 % afwijkt van de grenswaarde
Chroom	NEN 5763 (10)	Vlam-AAS : als Cr-gehalte < 15 % afwijkt van de grenswaarde
Koper	NEN 5758 (11)	Vlam-AAS
Kwik	(O)NEN 5764 (5)	Koudedamp-AAS
Nikkel	NEN 5765 (12)	Vlam-AAS
Lood	NEN 5761 (13)	Vlam-AAS
Zink	NEN 5759 (14)	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 (RIKILT rapport 98.005, 98.011, 99.010, 2000.006 en 2001.026) is gebleken dat er geen of nauwelijks verschil is in de resultaten met de voorgeschreven NEN methoden. De statistische verwerking is uitgevoerd met behulp van ISO 5725 (17).

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 metaalgehalten en arseen die in het besluit (1) respectievelijk de regeling (2) worden genoemd. In de ringtest is door alle geregistreerde BOOM laboratoria (n=12) en het RIKILT als Rijkstoezichthouder geparticipeerd. Door laboratorium 12 zijn de analyses in enkelvoud uitgevoerd en werden voor compost vaak sterk afwijkende gehalten gerapporteerd. Dit laboratorium heeft de mogelijkheid van heranalyse gekregen, maar heeft hiervan geen gebruik gemaakt. De BOOM erkenning van dit laboratorium zal ter discussie worden gesteld. De ringtest is uitgevoerd met behulp van twee monsters. De monsters zijn in duplo geanalyseerd. Het betreft een monster compost, sample 1 (MARSEP 222) en een monster compost, sample 2 (MARSEP 247). Compost 1 is ook bij de ringtest van 2001 geanalyseerd.

3.1.2 Resultaten en conclusies ringtest zware metalen.

Bij de rapportage van de gevonden gehalten is tevens vermeld van welke ontsluitings- en meettechniek gebruik gemaakt is. Vrijwel geen enkel laboratorium ontsluit de monsters volgens de voorgeschreven methode (NEN 6465). Nagenoeg alle labs zijn overgegaan op een magnetronontsluiting volgens NVN 5770. Voor de bepaling van de verschillende elementen wordt alleen voor kwik nog de voorgeschreven (o)NEN 5764 gebruikt. Voor de overige elementen is in vrijwel alle gevallen een ICP bepaling uitgevoerd. Een uitzondering vormt de bepaling van arseen en/of cadmium die door vier deelnemende laboratoria met grafietoven-AAS zijn gemeten. De voorgeschreven hydridegeneratietechniek (NEN 5760) voor arseen, wordt door geen enkel laboratorium toegepast.

De gehalten van de monsters zijn uitgedrukt in mg/kg droge stof. De statistische verwerking is met behulp van ISO 5725 (17) uitgevoerd.

De variatiecoëfficiënten van de herhaalbaarheid (VC(r)) en van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid (VC(R_i)) van de metingen, zijn getoetst aan de waarden vermeld in het Accreditatieprogramma "Wet Bodembescherming" (18), tabel 2. De variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid kan indien onvoldoende informatie beschikbaar is op basis van duplobepalingen, geschat worden met de empirische formule (volgens Kragten), namelijk de variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid (VC(R_i)) is 1.6 maal de variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid.

In bijlagen A en B worden de resultaten gegeven van de ringtest. Bijlage C bevat de Z-scores van de deelnemers, na verwijdering van de "outliers". De Z-score wordt berekend met de volgende formule:

$(\text{Gemiddelde Lab} - \text{Gemiddelde ringtest}) / \text{Standaard deviatie}$.

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 compost 1 vergeleken met de resultaten van hetzelfde compostmonster uit de ringtest van 2001 (16).

Tabel 2 Variatiecoëfficiënten van de herhaalbaarheid VC(r) en van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid VC(R_i) volgens het Accreditatieprogramma "Wet Bodembescherming".

Element	VC(r) (%)	VC(R _i)(%)
As	< 6	< 11
Cd	< 6	< 11
Cr	< 6	< 11
Cu	< 6	< 11
Hg	< 8	< 16
Ni	< 6	< 11
Pb	< 7	< 11
Zn	< 6	< 11

3.1.2.1 Resultaten en conclusies ringtest arseen in twee monsters compost.

In tabel 3 worden de statistische parameters vermeld voor twee monsters compost. Voor het eerste monster compost voldoen de VC(r) en de VC(R) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten.

Voor monster 2 zijn de berekende VC(r) en VC(R) groter dan de variatiecoëfficiënten genoemd in tabel 2. De oorzaak kan zijn dat een groot aantal laboratoria "kleiner dan ..." rapporteert. Uit dit ringonderzoek blijkt dat men moeite heeft met de bepaling van lage gehalten arseen. Opmerkelijk is dat door laboratorium 10 minder dan 1 mg As/kg is gerapporteerd voor een monster dat ca 3.5 mg/kg bevat.

Door laboratorium 4 is telefonisch bevestigd dat de arseengehalten van beide monsters verwisseld waren.

Tabel 3. Statistische parameters voor arseen in twee monsters compost.

Arseen	Compost 1	Compost 2
N	12	6
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	10.4	3.46
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	11.3	3.17
r (mg/kg d.s.)	1.40	0.89
R (mg/kg d.s.)	5.58	2.00
VC(r) (%)	4.80	9.21
VC(R) (%)	7.67	14.73
VC(R) (%)	19.17	20.67
Outliers	1	7

3.1.2.2 Resultaten en conclusies ringtest cadmium in twee monsters compost.

In tabel 4 worden de statistische parameters vermeld voor twee monsters compost. Voor beide monsters compost voldoen de VC(r) en de VC(R) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor compost 1 is laboratorium 12 als "single Grubbstest outlier" verwijderd.

Tabel 4. Statistische parameters voor cadmium in twee monsters compost.

Cadmium	Compost 1	Compost 2
N	12	13
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	2.51	1.96
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	2.61	2.16
r (mg/kg d.s.)	0.27	0.17
R (mg/kg d.s.)	0.64	1.04
VC(r) (%)	3.87	3.16
VC(R) (%)	6.19	5.06
VC(R) (%)	9.09	19.08
Outliers	1	-

3.1.2.3 Resultaten en conclusies ringtest chroom in twee monsters compost.

In tabel 5 worden de statistische parameters vermeld voor twee monsters compost. Voor beide monsters compost voldoen de VC(r) en de VC(R_i) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten.

Tabel 5. Statistische parameters voor chroom in twee monsters compost.

Chroom	Compost 1	Compost 2
N	13	13
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	49.5	51.6
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	44.4	49.3
r (mg/kg d.s.)	3.61	4.20
R (mg/kg d.s.)	15.54	17.60
VC(r) (%)	2.61	2.91
VC(R _i) (%)	4.17	4.65
VC(R) (%)	11.21	12.19
Outliers	-	-

3.1.2.4 Resultaten en conclusies ringtest koper in twee monsters compost.

In tabel 6 worden de statistische parameters vermeld voor twee monsters compost. Voor beide monsters compost voldoen de VC(r) en de VC(R_i) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 1 zijn de laboratoria 5 en 12 als "single Grubbstest outlier" verwijderd.

Tabel 6. Statistische parameters voor koper in twee monsters compost.

Koper	Compost 1	Compost 2
N	11	13
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	439	289
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	403	264
r (mg/kg d.s.)	38.8	23.1
R (mg/kg d.s.)	63.7	66.4
VC(r) (%)	3.15	2.85
VC(R _i) (%)	5.0	4.6
VC(R) (%)	5.18	8.20
Outliers	2	-

3.1.2.5 Resultaten en conclusies ringtest kwik in twee monsters compost.

In tabel 7 worden de statistische parameters vermeld voor twee monsters compost. Voor beide monsters compost voldoen de VC(r) en de VC(R_i) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 1 is laboratorium 12 als "single Grubbstest outlier" verwijderd, voor monster 2 is laboratorium 3 voor zowel "Cochran-" als "single Grubbstest outlier" verwijderd. Laboratorium 3 is telefonisch ingelicht over het grote duploverschil bij compost 2 en in de gelegenheid gesteld tot heranalyse, mits een analytische fout of een rekenfout kon worden aangetoond. Het lab heeft hiervoor geen verklaring kunnen geven.

Tabel 7. Statistische parameters voor kwik in twee monsters compost.

Kwik	Compost 1	Compost 2
N	12	12
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	2.44	1.57
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	2.43	1.54
r (mg/kg d.s.)	0.22	0.18
R (mg/kg d.s.)	0.57	0.43
VC(r) (%)	3.27	4.13
VC(R _i) (%)	5.23	6.61
VC(R) (%)	8.28	9.71
Outliers	1	1

3.1.2.6 Resultaten en conclusies ringtest nikkel in twee monsters compost.

In tabel 8 worden de statistische parameters vermeld voor twee monsters compost. Voor beide monsters compost voldoen de VC(r) en de VC(R_i) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 1 zijn laboratorium 12 als "single Grubbstest outlier" en laboratorium 11 als "Cochran outlier" verwijderd.

Tabel 8. Statistische parameters voor nikkel in twee monsters compost.

Nikkel	Compost 1	Compost 2
N	11	13
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	32.3	49.7
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	30.3	49.7
r (mg/kg d.s.)	1.48	2.92
R (mg/kg d.s.)	5.86	13.5
VC(r) (%)	1.64	2.10
VC(R _i) (%)	2.62	3.36
VC(R) (%)	6.47	9.68
Outliers	2	-

3.1.2.7 Resultaten en conclusies ringtest lood in twee monsters compost.

In tabel 9 worden de statistische parameters vermeld voor twee monsters compost. Voor beide monsters compost voldoen de VC(r) en de VC(R) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 1 is laboratorium 12 als "single Grubbstest outlier" verwijderd.

Tabel 9. Statistische parameters voor lood in twee monsters compost.

Lood	Compost 1	Compost 2
N	12	13
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	275	146
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	283	141
r (mg/kg d.s.)	17.2	8.9
R (mg/kg d.s.)	41.7	36.0
VC(r) (%)	2.24	2.18
VC(R) (%)	3.59	3.49
VC(R) (%)	5.43	8.82
Outliers	1	-

3.1.2.8 Resultaten en conclusies ringtest zink in twee monsters compost.

In tabel 10 worden de statistische parameters vermeld voor twee monsters compost. Voor beide monsters compost voldoen de VC(r) en de VC(R) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 1 zijn de laboratoria 1 en 12 als "single Grubbstest outlier" verwijderd.

Tabel 10. Statistische parameters voor zink in twee monsters compost.

Zink	Compost 1	Compost 2
N	11	13
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	1284	1281
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	1287	1318
R (mg/kg d.s.)	55.5	95.1
R (mg/kg d.s.)	150	313
VC(r) (%)	1.54	2.65
VC(R) (%)	2.47	4.24
VC(R) (%)	4.17	8.74
Outliers	2	-

4 CONCLUSIE

De gemiddelde gehalten gemeten bij de ringtest komen overeen met de consensuswaarden, vastgesteld in het MARSEP programma van de Wageningen Universiteit (15). De VC(r) en de VC(R) gevonden bij de ringtest voldoen aan de criteria van de in het accreditatie programma 'Wet bodembescherming' (18) genoemde variatiecoëfficiënten, uitgezonderd voor arseen in compost 2 (Marsep 247). Dit wordt mogelijk veroorzaakt doordat zeven van de dertien deelnemers "kleiner dan ..." rapporteren. Deze uitslagen worden niet meegenomen in de statistische berekeningen. Uit dit ringonderzoek blijkt dat men moeite heeft met de bepaling van lage arseengehalten. Door laboratorium 10 wordt kleiner dan 1 mg/kg gerapporteerd voor een monster dat ca 3.5 mg/kg bevat.

Van laboratorium 12 zal de BOOM-erkenning ter discussie worden gesteld, omdat dit lab in strijd met de instructies de analyses in enkelvoud heeft uitgevoerd en bovendien voor compost 1 sterk afwijkende gehalten heeft gerapporteerd.

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 in totaal zes maal zo'n waarde gevonden bij verschillende labs, te weten 1, 5, 9 en 12, en bij verschillende elementen, namelijk Cr, Cu, Pb, Ni en Zn. Vooral lab 12 is vaak als "outlier" aangemerkt.

Er is een goede overeenstemming in gehalten gevonden bij de analyse van het monster compost (Marsep 222) in 2001 en 2002.

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. NEN 6465, Monstervoorbehandeling van slib, slibhoudend water, luchtstof en grond voor de bepaling van elementen met atomaire-absorptiespectrometrie. Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 2^e druk, november 1992, Nederlands Normalisatie Instituut.
4. NEN 6439, Bepaling van het totaal gehalte aan kwik in slib met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie. Ontsluiting met salpeterzuur in een PTFE-destructievat bij 140 °C onder druk, 1^e druk, september 1986, Nederlands Normalisatie Instituut.
5. NEN 5764, Bepaling van het gehalte aan kwik in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie na ontsluiting met salpeterzuur in een PTFE-destructievat bij 140 °C onder druk, februari 1990, Nederlands Normalisatie Instituut.
6. NEN 5760, Bepaling van het gehalte aan arseen in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (hydride-generatietechniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^e druk, mei 1991, Nederlands Normalisatie Instituut.
7. NEN 5762, Bepaling van het gehalte aan cadmium in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^e druk, augustus 1990, Nederlands Normalisatie Instituut.
8. NEN 6458, Bepaling van het gehalte aan cadmium in water met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (grafietoven-techniek), 1^e druk, oktober 1983, Nederlands Normalisatie Instituut.
9. NEN 5767, Bepaling van het gehalte aan chroom in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^e druk, oktober 1991, Nederlands Normalisatie Instituut.
10. NEN 5763, Bepaling van het gehalte aan chroom in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zwavelzuur, 1^e druk, november 1991, Nederlands Normalisatie Instituut.
11. NEN 5758, Bepaling van het gehalte aan koper in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^e druk, augustus 1990, Nederlands Normalisatie Instituut.

12. NEN 5765, Bepaling van het gehalte aan nikkel in grond met behulp van atomaire-absorptie-spectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^e druk, mei 1991, Nederlands Normalisatie Instituut.
13. NEN 5761, Bepaling van het gehalte aan lood in grond met behulp van atomaire-absorptie-spectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^e druk, augustus 1990, Nederlands Normalisatie Instituut.
14. NEN 5759, Bepaling van het gehalte aan zink in grond met behulp van atomaire-absorptie-spectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^e druk, augustus 1990, Nederlands Normalisatie Instituut.
15. International Manure and Refuse Sample Exchange Programme (MARSEP), report 1995, 221, Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University, The Netherlands.
16. A. van Polanen, J.J. van Oostrom en A.H. Roos - Resultaten ringonderzoek 2001 zware metalen en arseen in grond en compost in het kader van de regeling "Bemonstering en analyse overige organische meststoffen" (BOOM), RIKILT rapport 2001.026.
17. ISO 5725, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, First edition 1994-12-15
18. Wet bodembescherming, wet van 3 juli 1986, Stb. 1994, 374
19. RIKILT analysevoorschrift, A0705, september 1994, Grond, Slib en Compost. Bepaling van het gehalte aan cadmium na destructie met koningswater, grafietoven atomaire absorptie spectrometrie met Zeeman achtergrond correctie.

Bijlage A Resultaten BOOM ringtest 2002 zware metalen en arseen in compost 1 (mg/kg droge stof)

Laboratorium	Arseen		Cadmium	Chroom	Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink		Methode	
	1	2			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		13
1	11,7	11,2	2,27	47,0	46,5	414	413	2,50	2,43	246	248	28,0	27,8	1060 ^{outl.}	1068 ^{outl.}	b,f,g
2	8,43	8,62	2,67	53,9	55,4	479	488	2,05	2,15	289	292	32,5	33,4	1320	1330	a,f,g
3	12	11	2,4	55	55	440	430	2,5	2,6	260	260	33	32	1300	1300	a,f,g
4	10,62	9,72	2,555	54,49	52,03	451,2	423,0	2,577	2,531	287,5	282,6	33,01	32,59	1236	1285	a,i,f,g
5	11	10	2,2	49	48	340 ^{outl.}	340 ^{outl.}	2,4	2,3	270	260	30	30	1200	1200	b,f,g
6	7,55	7,70	2,60	44,7	41,9	434	441	2,17	2,10	270	275	34,1	35,0	1280	1308	b,j,f,i,g
7	8,2	8,6	2,2	47	51	430	434	2,6	2,7	271	281	35	35	1300	1300	b,f,g
8	8,62	9,56	2,769	53,657	54,892	438,9	443,0	2,714	2,6497	284,9	286,4	32,320	32,968	1324,5	1334,2	a,i,f,g
9	12,6	11,9	2,91	57,9	56,0	430	400	2,42	2,18	287	271	34,0	33,3	1249	1254	b,f
10	13,0	14,0	2,55	49,2	47,2	476	452	2,64	2,50	296	300	33,3	32,2	1316	1354	b,f,g
11	8,96	8,46	2,35	49,3	48,9	403	444	2,40	2,27	261	269	29,6 ^{outl.}	32,8 ^{outl.}	1162	1222	b,f,g
12	<5	<5	1,2 ^{outl.}	37	37	250 ^{outl.}	250 ^{outl.}	1,5 ^{outl.}	1,5 ^{outl.}	62 ^{outl.}	62 ^{outl.}	16 ^{outl.}	16 ^{outl.}	900 ^{outl.}	900 ^{outl.}	b,f,g
13	12,94	13,20	2,66	46,9	47,7	446,8	448,3	2,56	2,61	279,2	261,6	31,26	30,17	1342	1328	b,g,i
N	12		12	13		11		12		12		11				
Gem.	10,4		2,51	49,5		439,1		2,44		275		32,3		1284		
Consensuswaarde	11,3		2,61	44,4		403,0		2,43		283		30,3		1287		
r	1,40		0,27	3,61		38,77		0,22		17,24		1,48		55,50		
VC(r)	4,80		3,87	2,61		3,15		3,27		2,24		1,64		1,54		
R	5,58		0,64	15,54		63,72		0,57		41,73		5,86		149,86		
VC(R)	19,17		9,09	11,21		5,18		8,28		5,43		6,47		4,17		
VC(RL)	7,67		6,19	4,17		5,05		5,23		3,59		2,62		2,47		

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

- a = Ontsluiting volgens NEN 6465.
- b = Ontsluiting volgens NVN 5770.
- c = Verassing voor cadmium, chroom, lood en nikkel.
- d = Ontsluiting met HNO₃ en HClO₄ en H₂SO₄ voor koper.
- e = Ontsluiting met HNO₃.
- f = Detectie met behulp van ICP.
- g = Detectie met behulp van koude damp techniek voor kwik.
- h = Detectie met behulp van FAAS.
- i = Detectie met behulp van Grafietoven AAS voor arseen en/of cadmium.
- j = Detectie met behulp van Hydride generatietechniek.

Bijlage B Resultaten BOOM ringtest 2002 zware metalen en arseen in compost 2 (mg/kg droge stof).

Laboratorium	Arseen	Cadmium	Chroom	Koper	Kwik	Lood	Nikkel	Zink	Methode
1	<4	1,58	46,0	263	1,40	133	42,3	1036	b,f,g
2	<5	2,11	57,1	342	1,44	156	52,4	1380	a,f,g
3	3,0	2,2	58	300	2,8 ^{outl.}	140	51	1400	a,f,g
4	4,306	1,617	55,30	297,7	1,754	150,1	50,08	1255	a,i,f,g
5	<4,0	1,7	50	240	1,5	160	45	1300	b,f,g
6	2,67	2,06	42,8	283	1,52	140	54	1317	b,j,f,i,g
7	<3	1,3	47	286	1,6	156	56	1300	b,f,g
8	3,03	2,402	52,494	277,7	1,8421	139,1	47,733	1334,1	a,i,f,g
9	4,72	2,57	65,7	312	1,53	172	57,5	1403	b,f
10	<1	2,01	50,6	321	1,69	151	50,8	1321	b,f,g
11	<5,0	2,00	53,8	266	1,71	147,2	47,8	1176	b,f,g
12	<5	1,6	45	280	1,5	120	41	1100	b,f,g
13	3,72	2,24	51,80	305,2	1,72	138,8	48,88	1367	b,g,i
N	6	13	13	13	12	13	13	13	
Gem.	3,46	1,96	51,6	289	1,57	146	49,7	1281	
Consensuswaarde	3,17	2,16	49,3	264	1,54	141	49,7	1318	
r	0,89	0,17	4,20	23,10	0,18	8,90	2,92	95,13	
VC(I)	9,21	3,16	2,91	2,85	4,13	2,18	2,10	2,65	
R	2,00	1,04	17,60	66,41	0,43	36,05	13,48	313,31	
VC(R)	20,67	19,08	12,19	8,20	9,71	8,82	9,68	8,74	
VC(RL)	14,73	5,06	4,65	4,56	6,61	3,49	3,36	4,24	

Statistische parameters na eliminatie van outliers volgens Cochran en Grubbs.

- a = Ontsluiting volgens NEN 6465.
- b = Ontsluiting volgens NVN 5770.
- c = Verassing voor cadmium, chroom, lood en nikkel.
- d = Ontsluiting met HNO₃ en HClO₄ en H₂SO₄ voor koper.
- e = Ontsluiting met HNO₃.
- f = Detectie met behulp van ICP.
- g = Detectie met behulp van koude damp techniek voor kwik.
- h = Detectie met behulp van FAAS.
- i = Detectie met behulp van Grafietoven AAS voor arseen en/of cadmium.
- j = Detectie met behulp van Hydride generatietechniek.

Bijlage C. Z-scores behaald in BOOM ringtest 2002 in twee monsters compost exclusief de outliers.

Z-Scores	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink	
	222	247	222	247	222	247	222	247	222	247	222	247	222	247	222	247
Laboratorium																
1	0.54		-1.17	-0.99	-0.50	-0.77	-1.14	-1.02	0.13	-1.58	-1.88	-1.14	-2.16	-1.49		-2.15
2	-0.96		0.76	0.18	0.95	0.80	1.98	1.83	-1.71	-1.07	1.09	0.84	0.31	0.47	0.79	0.68
3	0.56	-0.96	-0.06	0.53	1.01	0.88	-0.18	0.24	0.56		-0.99	-0.47	0.09	0.06	0.31	0.63
4	-0.12	1.06	0.16	-0.81	0.69	0.37	-0.09	0.15	0.58	0.98	0.72	0.14	0.24	0.19	-0.45	-0.08
5	0.05		-1.40	-0.70	-0.18	-0.34		-2.12	-0.45	-0.47	-0.65	0.72	-1.13	-1.00	-1.60	-0.28
6	-1.42	-1.10	0.34	0.45	-1.14	-1.76	-0.07	-0.29	-1.54	-0.91	-0.14	-0.66	1.09	0.80	0.19	0.48
7	-1.02		-1.40	-1.79	-0.09	-0.58	-0.31	-0.14	1.06	0.53	0.10	0.80	1.31	1.33	0.31	0.18
8	-0.67	-0.49	1.38	1.39	0.88	0.14	0.08	-0.36	1.22	1.48	0.76	-0.43	0.16	-0.38	0.87	0.61
9	0.95	1.12	1.05	1.78	1.37	2.20	-1.07	0.82	-0.70	-0.64	0.31	1.87	0.65	1.58	-0.62	0.99
10	1.59		-0.22	0.12	-0.24	-0.48	1.11	0.97	0.66	0.53	1.61	0.36	0.21	0.46	0.98	0.61
11	-0.87		-0.48	0.18	-0.07	0.43	-0.69	-0.42	-0.53	0.93	-0.65	0.35		0.00	-1.75	-0.90
12				-0.97	-2.29	-1.07	-0.40	-0.40		-0.47		-2.05		-1.85		-1.65
13	1.37	0.36	1.03	0.63	-0.40	0.16	0.38	0.72	0.73	0.70	-0.28	-0.33	-0.78	-0.17	0.98	0.88

Bijlage D. Vergelijking proficiëncy test voor BOOM-laboratoria in hetzelfde composmonster in 2001 en 2002
(gemiddelden uitgedrukt in mg/kg droge stof)

	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink	
	2001	2002	2001	2002	2001	2002	2001	2002	2001	2002	2001	2002	2001	2002	2001	2002
N	13	12	14	12	14	13	13	11	13	12	14	12	14	11	12	11
gem.	10.6	10.4	2.5	2.5	49.5	49.5	428	439	2.4	2.4	275	275	32.3	32.3	1254	1284
r	1.5	1.4	0.26	0.27	5.5	3.6	15.0	38.8	0.46	0.22	29.5	17.2	4.6	1.5	41.9	55.5
VC(r)	5.1	4.8	3.7	3.9	4.0	2.6	1.2	3.2	6.9	3.3	3.8	2.2	5.1	1.6	1.2	1.5
R	7.3	5.6	1.1	0.64	16.6	15.5	74.9	63.7	1.1	0.57	74.3	41.7	10.1	5.9	215	150
VC(R)	24.7	19.2	15.1	9.1	12.0	11.2	6.3	5.2	15.9	8.3	9.7	5.4	11.2	6.5	6.1	4.2
VC(R ¹)	8.2	7.7	5.9	6.2	6.4	4.2	2.0	5.0	11.0	5.2	6.1	3.6	8.1	2.6	1.9	2.5