

Projectnr.: 71.313.01
Borging BOOM laboratoria

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

Projectleider: Ing. J.J.M. Driessen

Rapport 2004.018

december 2004

Resultaten ringtest 2004 zware metalen en arseen in een monster compost en een monster slib in het kader van de Regeling “Bemonstering en analyse overige organische meststoffen”(BOOM).

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

Business Unit: Analyse & Ontwikkeling

RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen
Postbus 230, 6700 AE Wageningen
Telefoon 0317-475422
Telefax 0317-417717
Internet: www.rikilt.wur.nl

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

EXTERN:

Dienst Landbouwkundig Onderzoek (ir. K.J. van Ast, dr. D. van Zaane)

Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, Directie Wetenschap en Kennisoverdracht (dr. J.A. Hoekstra)

Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, Directie Landbouw (ir. A.M. Burger, drs. Y.M.H. Kleintjes, ing. H. Bos)

Expertisecentrum LNV, Onderdeel Landbouw (ing. J. Janssen, ing. P.H. Hotsma)

Alterra Wageningen UR, Centrum Bodem (ir. P.A.I. Ehlert)

Directie Juridische Zaken (mr. R.M.A. Guldenmund)

Werkgroep BOOM (11x, t.a.v. secretariaat: dhr. A. Venekamp, prov. Drenthe)

Acmaa B.V., Hengelo (M. Vennegoor)

Alcontrol B.V., Hoogvliet (R. Elders)

Analytico Milieu B.V., Barneveld (G. Kreuning)

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 (D. van Damme)

Laboratorium Wetterskip Fryslân, Leeuwarden (A. Slob)

SGS Laboratory Services, 's-Gravenpolder (R. Feleus)

Silliker B.V., Ede (J. Lauffer)

Tauw Laboratories C.V., Deventer (T. Kwakkel)

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

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

ABSTRACT

Resultaten ringtest 2004 zware metalen en arseen in een monster compost en een monster slib in het kader van de Regeling “Bemonstering en analyse overige organische meststoffen” (BOOM).

Results of an interlaboratory study in 2004 of heavy metals and arsenic in a sample compost and a sample sludge according to Dutch regulation BOOM (in Dutch).

Report 2004.018

December 2004

J.J. van Oostrom, A. van Polanen 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 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 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 instead of the required method NEN 6465. 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. One 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 in the MARSEP (1994 and 1998) program of WEPAL (Department Environmental Sciences/Soil Quality Section).

^{a)}Remark:

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

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

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 slib	10
3.1.2.2. Resultaten en conclusies ringtest cadmium in een monster compost en een monster slib	11
3.1.2.3. Resultaten en conclusies ringtest chroom in een monster compost en een monster slib	11
3.1.2.4. Resultaten en conclusies ringtest koper in een monster compost en een monster slib	12
3.1.2.5. Resultaten en conclusies ringtest kwik in een monster compost en een monster slib	12
3.1.2.6. Resultaten en conclusies ringtest nikkel in een monster compost en een monster slib	13
3.1.2.7. Resultaten en conclusies ringtest lood in een monster compost en een monster slib	13
3.1.2.8. Resultaten en conclusies ringtest zink in een monster compost en een monster slib	13
4 CONCLUSIE	15
LITERATUUR	16
BIJLAGEN	
Bijlage A Resultaten BOOM ringtest 2004 zware metalen en arseen in compost 1 (mg/kg droge stof)	
Bijlage B Resultaten BOOM ringtest 2004 zware metalen en arseen in slib 2 (mg/kg droge stof).	
Bijlage C Z-scores behaald in BOOM ringtest 2004 in een monster compost en een monster slib exclusief de outliers.	
Bijlage D Vergelijking proficiency test voor BOOM-laboratoria in hetzelfde compostmonster in 2003 en 2004 (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 slib afkomstig van WEPAL (Wageningen Universiteit).

Vrijwel geen enkel laboratorium ontsluit de monsters volgens de voorgeschreven methode (NEN 6465)^{a)}. Nagenoeg alle labs zijn overgegaan op een magnetronontsluiting volgens NVN 5770. Voor de bepaling van de verschillende elementen wordt voor kwik koude damp AAS gebruikt. Voor de overige elementen wordt in vrijwel alle gevallen een ICP bepaling uitgevoerd^{a)}. Een uitzondering vormt de bepaling van arseen en cadmium die door één deelnemend laboratorium met grafietoven-AAS is gemeten. De voorgeschreven hydridegeneratietechniek (NEN 5760) voor arseen, wordt door één 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 voor de meeste elementen goed overeen met de consensuswaarden gevonden in het MARSEP programma van WEPAL (Departement Omgevingswetenschappen/Sectie Bodemkwaliteit).

De statistische verwerking is uitgevoerd met behulp van ISO 5725 (17). De VC(r) en de VC(R_i) gevonden bij de ringtest voldoen, met uitzondering van cadmium en kwik in compost 1 en arseen in slib 2, aan de criteria van de in het accreditatie programma 'Wet bodembescherming' (18) genoemde variatiecoëfficiënten. Het aantal laboratoria dat voor deze elementen "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. Ook na verwijdering van "outliers" is zo'n waarde nog tweemaal gevonden.

Er is een goede overeenstemming in gehalten gevonden met de analyse van hetzelfde monster compost in 2003.

^{a)}Opmerking:

Op ambtelijk niveau worden momenteel voorbereidingen getroffen om te komen tot een wijziging van het Besluit en van de Regeling. Hiermee wordt onder andere beoogd om ook andere, geschikte onderzoeksmethoden te accepteren voor de vaststelling van de kwaliteit van BOOM-stoffen.

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 een monster compost en een monster slib. Er is gebruik gemaakt van via WEPAL verkregen materiaal. Het betreft een monster compost, MARSEP 201, gecodeerd sample 1 en een monster slib, MARSEP 229, gecodeerd sample 2. Monster 1 (MARSEP 201) is ook geanalyseerd bij de ringtest 2003 (16). 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 (3). Voor kwik in slib en 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 zuiveringsslib en compost.

Tabel 1

Voorgeschreven methoden voor zuiveringsslib en compost.

Element	Methode zuiveringsslib	Methode compost	Techniek
Arseen	NEN 6432	NEN 5760 (6)	Hydride generatie
Cadmium	NEN 6452	NEN 5762 (7) Cd > 2,5 mg/kg droge stof	Vlam-AAS
Cadmium		NEN 6458 (8) Cd < 2,5 mg/kg droge stof	Grafietoven-AAS
Chroom	NEN 6448	NEN 5767 (9) Cr-gehalte wijkt > 15 % af van de grenswaarde	Vlam-AAS
Chroom		NEN 5763 (10) Cr-gehalte wijkt < 15 % af van de grenswaarde	Vlam-AAS
Koper	NEN 6451	NEN 5758 (11)	Vlam-AAS
Kwik	NEN 6439	(O)NEN 5764 (5)	Koudedamp-AAS
Nikkel	NEN 6465	NEN 5765 (12)	Vlam-AAS
Lood	NEN 6453	NEN 5761 (13)	Vlam-AAS
Zink	NEN 6443	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, 2001.026, 2002.011 en 2003.020) 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 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, sample 1 (MARSEP 201) en een monster slib, sample 2 (MARSEP 229). Compost 1 is ook bij de ringtest van 2003 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 door negen labs voor wat betreft de meting. Voor de overige elementen is in vrijwel alle gevallen een ICP-bepaling uitgevoerd. Een uitzondering vormt de bepaling van arseen en cadmium die door één deelnemend laboratorium met grafietoven-AAS is gemeten. De voorgeschreven hydridegeneratietechniek (NEN 5760) voor arseen, wordt door één laboratorium toegepast.

Opmerking:

Op ambtelijk niveau worden momenteel voorbereidingen getroffen om te komen tot een wijziging van het Besluit en van de Regeling. Hiermee wordt onder andere beoogd om ook andere, geschikte onderzoeksmethoden te accepteren 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 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); zie 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.

Ter informatie is tevens de variatiecoëfficiënt van de tussen-lab-reproduceerbaarheid berekend ($VC(R)$).

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: (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 compost 1 vergeleken met de resultaten van hetzelfde compostmonster uit de ringtest van 2003 (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 een monster compost en een monster slib.

In tabel 3 worden de statistische parameters vermeld voor arseen in een monster compost en een monster slib. Alle outliers betreffen "kleiner dan" opgaven.

Voor monster 2 voldoet de berekende VC(r) en VC(R_i) van arseen niet aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Uit dit ringonderzoek blijkt opnieuw dat men moeite heeft met de bepaling van lage gehalten.

Tabel 3

Statistische parameters voor arseen in een monster compost en een monster slib.

Arseen	Compost 1	Slib 2
N	9	8
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	5.5	5.0
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	4.72	4.44
r (mg/kg d.s.)	0.42	1.46
R (mg/kg d.s.)	2.00	2.82
VC(r) (%)	2.74	10.36
VC(R _i) (%)	4.39	16.57
VC(R) (%)	14.96	20.02
Outliers	3	4

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

In tabel 4 worden de statistische parameters vermeld voor cadmium in een monster compost en een monster slib. Voor monster 1 voldoen de VC(r) en de VC(R_i) voor cadmium niet aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Monster 2 voldoet wel. Voor monster 2 zijn laboratoria 5 en 8 als “Cochran outlier” verwijderd.

Door laboratoria 1, 2 en 11 werden voor cadmium in slib 1 en compost 2 een “kleiner dan”-gehalte gerapporteerd. Voor de berekeningen zijn deze duplo's verwijderd.

Tabel 4

Statistische parameters voor cadmium in een monster compost en een monster slib.

Cadmium	Compost 1	Slib 2
N	9	7
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	0.52	0.47
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	0.48	0.47
r (mg/kg d.s.)	0.14	0.05
R (mg/kg d.s.)	0.34	0.28
VC(r) (%)	9.64	3.72
VC(R _i) (%)	15.43	5.95
VC(R) (%)	23.52	21.00
Outliers	3	5

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

In tabel 5 worden de statistische parameters vermeld voor chroom in een monster compost en een monster slib. Voor beide monsters voldoen de VC(r) en de VC(R_i) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 2 is laboratorium 3 als “Cochran outlier” verwijderd.

Tabel 5

Statistische parameters voor chroom in een monster compost en een monster slib.

Chroom	Compost 1	Slib 2
N	12	11
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	24.9	23.5
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	24.3	21.1
r (mg/kg d.s.)	2.14	2.97
R (mg/kg d.s.)	8.75	9.38
VC(r) (%)	3.06	4.52
VC(R _i) (%)	4.90	7.23
VC(R) (%)	12.56	14.29
Outliers	-	1

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

In tabel 6 worden de statistische parameters vermeld voor koper in een monster compost en een monster slib. Voor beide monsters voldoen de VC(r) en de VC(R_i) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 1 is laboratorium 1 als "single Grubbstest outlier" verwijderd.

Tabel 6

Statistische parameters voor koper in een monster compost en een monster slib.

Koper	Compost 1	Slib 2
N	11	12
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	83.8	47.7
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	77.7	47.1
r (mg/kg d.s.)	6.62	2.97
R (mg/kg d.s.)	11.31	8.79
VC(r) (%)	2.82	2.22
VC(R _i) (%)	4.52	3.56
VC(R) (%)	4.82	6.58
Outliers	1	-

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

In tabel 7 worden de statistische parameters vermeld voor kwik in een monster compost en een monster slib. Voor monster 1 voldoen de VC(r) en de VC(R_i) niet aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 2 is dit wel het geval.

Tabel 7

Statistische parameters voor kwik in een monster compost en een monster slib.

Kwik	Compost 1	Slib 2
N	11	10
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	0.14	0.14
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	0.15	0.11
r (mg/kg d.s.)	0.05	0.02
R (mg/kg d.s.)	0.11	0.11
VC(r) (%)	12.62	5.91
VC(R _i) (%)	20.19	9.46
VC(R) (%)	27.34	29.01
Outliers	1	2

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

In tabel 8 worden de statistische parameters vermeld voor nikkel in een monster compost en een monster slib. Voor beide monsters compost voldoen de VC(r) en de VC(R_i) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten.

Tabel 8

Statistische parameters voor nikkel in een monster compost en een monster slib.

Nikkel	Compost 1	Slib 2
N	12	12
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	15.5	16.0
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	15.6	15.8
r (mg/kg d.s.)	0.90	1.04
R (mg/kg d.s.)	3.41	3.89
VC(r) (%)	2.06	2.33
VC(R _i) (%)	3.29	3.72
VC(R) (%)	7.83	8.70
Outliers	-	-

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

In tabel 9 worden de statistische parameters vermeld voor lood in een monster compost en een monster slib. 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 2 is laboratorium 3 als "Cochran outlier" verwijderd.

Tabel 9

Statistische parameters voor lood in een monster compost en een monster slib.

Lood	Compost 1	Slib 2
N	12	11
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	66.1	58.9
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	67.2	63.6
r (mg/kg d.s.)	4.09	4.47
R (mg/kg d.s.)	19.54	17.38
VC(r) (%)	2.21	2.71
VC(R _i) (%)	3.54	4.34
VC(R) (%)	10.55	10.53
Outliers	-	1

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

In tabel 10 worden de statistische parameters vermeld voor zink in een monster compost en een monster slib. Voor beide monsters voldoen de VC(r) en de VC(R_i) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 1 zijn laboratorium 5 als "single Grubbstest outlier" en laboratorium 10 als "Cochran outlier" verwijderd.

Tabel 10

Statistische parameters voor zink in een monster compost en een monster slib.

Zink	Compost 1	Slib 2
N	10	12
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	204	189
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	218	201
r (mg/kg d.s.)	8.36	18.05
R (mg/kg d.s.)	36.10	52.40
VC(r) (%)	1.46	3.41
VC(R _i) (%)	2.34	5.46
VC(R) (%)	6.32	9.91
Outliers	2	-

4 CONCLUSIE

De gemiddelde gehalten gemeten bij de ringtest komen overeen met de de consensuswaarden gevonden in het MARSEP programma van WEPAL (Departement Omgevingswetenschappen/Sectie Bodemkwaliteit). De VC(r) en de VC(R_i) gevonden bij de ringtest voldoen aan de criteria van de in het accreditatie programma 'Wet bodembescherming' (18) genoemde variatiecoëfficiënten, uitgezonderd voor cadmium en kwik in compost 1 (Marsep 201) en arseen in slib 2 (Marsep 229).

Uit dit ringonderzoek blijkt dat lage gehalten nog steeds vaak met "kleiner dan" worden gerapporteerd. Bij compostmonster 1 (Marsep 201) in totaal zeven maal en bij slibmonster 2 (Marsep 229) negen maal. Opmerkelijk is de <5 mg/kg rapportage voor arseen in monster 1 van de laboratoria 4 en 7. Het gemiddeld arseengehalte is 5.5 mg/kg in dit monster. Het kwikgehalte in monster 1 wordt door laboratorium 5 opgegeven als <0.1 mg/kg terwijl het gemiddeld gehalte 0.14 mg/kg is. Door laboratorium 11 wordt voor arseen in beide monsters een gehalte opgegeven <3 mg/kg terwijl de gemiddelde gehalten respectievelijk 5.5 mg/kg en 5.0 mg/kg zijn. Dit laboratorium rapporteert ook voor cadmium in beide monsters een gehalte <0.3 mg/kg. De gemiddelde cadmiumgehalten zijn voor monster 1 0.52 mg/kg en voor monster 2 0.47 mg/kg. Tenslotte is het kwikgehalte van monster 2 volgens laboratorium 11 <0.05 mg/kg. Het gemiddeld kwikgehalte bedraagt 0.14 mg/kg.

Het blijkt dus dat op de gemiddeld gevonden niveau's de juistheid van de resultaten voor cadmium, kwik en/of arseen bij de laboratoria 4, 5, 7 en 11 te wensen overlaat. De gemiddeld gevonden niveau's voor deze elementen zijn echter ruimschoots lager dan de maximaal toegestane gehalten in de onderscheidenlijke producten.

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" blijft voor laboratorium 1 voor het kopergehalte in monster 2 een Z-score van 2.33 en voor laboratorium 5 voor het zinkgehalte in monster 2 een Z-score van 2.01 staan.

Er is een goede overeenstemming in gehalten gevonden bij de analyse van het monster compost 1 (Marsep 201) in 2003 en 2004.

5 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-absorptiespectrometrie (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-absorptiespectrometrie (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-absorptiespectrometrie (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. J.J. van Oostrom, A. van Polanen en J.J.M. Driessen - Resultaten ringonderzoek 2003 zware metalen en arseen in een monster slib en een monster compost in het kader van de regeling "bemonstering en analyse overige organische meststoffen" (BOOM), RIKILT rapport 2003.020.
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 2004 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											
1	5.1	5.0	<0.4	20	20	64 ^{Gr.outl}	0.140	0.150	55	54	200	b,f,j				
2	5.6	5.7	<0.4	27.2	28.1	90.5	0.140	0.140	60.5	60.8	196	b,f,g				
3	5.8	6.0	0.53	26	27	78	0.130	0.180	69	68	200	b,f,g				
4	<5	<5	0.48	26	27	80	0.110	0.110	54	53	200	k,f,g				
5	3.92	4.06	0.73	22.0	23.2	80.1	<0.1	68.3	68.1	68.1	258.2 ^{Gr.outl}	1,f,g				
6	5.505	5.725	0.344	21.144	20.520	81.267	0.169	0.220	65.08	61.85	14.168	13.737	180.23	181.97	a,f,g	
7	<5	<5	0.43	25.5	27.2	83.8	0.18	0.20	76.5	72.0	16.2	16.9	214	221	a,f,g	
8	5.73	6.10	0.38	25.6	23.3	85.8	0.09	0.08	71.0	68.8	17.2	17.0	223	214	b,f	
9	4.63	4.93	0.642	29.478	29.19	86.870	0.14	0.14	69.077	72.222	16.760	16.577	218.659	215.138	a,f,g	
10	5.86	5.89	0.40	24.42	24.65	92.69	0.08	0.09	65.11	65.42	15.46	16.17	208.22 ^{C.outl}	233.58 ^{C.outl}	b,f,g	
11	<3	<3	<0.3	21	22	81	0.13	0.15	73	74	16	16	196	197	b,f	
12	6.74	6.98	0.65	28.4	28.4	80.90	0.12	0.14	70.6	71.9	16.2	16.0	219	215	b,g,h,I	
N	9	9	9	12	11	11	11	12	10	10	10	10	10	10	10	
Gem.	5.5	5.5	0.52	24.9	24.9	83.8	0.14	0.14	66	66	15.5	15.5	204	204	204	
Consensuswaarde	4.72	4.72	0.48	24.3	24.3	78	0.15	0.15	67	67	15.6	15.6	218	218	218	
r	0.42	0.42	0.14	2.14	2.14	6.62	0.05	0.05	4.09	4.09	0.90	0.90	8.36	8.36	8.36	
VC(r)	2.74	2.74	9.64	3.06	3.06	2.82	12.62	12.62	2.21	2.21	2.06	2.06	1.46	1.46	1.46	
R	2	2	0.34	8.75	8.75	11.31	0.11	0.11	19.54	19.54	3.41	3.41	36.10	36.10	36.10	
VC(R)	14.96	14.96	23.52	12.56	12.56	4.82	27.34	27.34	10.55	10.55	7.83	7.83	6.32	6.32	6.32	
VC(R _i)	4.39	4.39	15.43	4.90	4.90	4.52	20.19	20.19	3.54	3.54	3.29	3.29	2.34	2.34	2.34	

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 voor arseen.
- k = Ontsluiting volgens o-NEN 6961.

Bijlage B Resultaten BOOM ringtest 2004 zware metalen en arseen in slib 2 (mg/kg droge stof).

Laboratorium	Arseen	Cadmium	Chroom	Koper	Kwik	Lood	Nikkel	Zink	Methode
1	4.2 4.7 <0.4	<0.4	19 19	41 40	0.16 0.16	55 57	14 14	180 180	b,f,j
2	<5.0 <5.0 <0.4	<0.4	27.1 26.2	47.2 47.8	0.13 0.13	53.7 51.8	14.7 14.3	169 169	b,f,g
3	5.0 4.8 0.48	0.48	28 ^{C outl.} 35 ^{C outl.} 43	43 43	0.11 0.12	60 ^{C outl.} 76 ^{C outl.}	16 16	180 180	b,f,g
4	<5 <5 0.46	0.46	25 25	50 50	0.12 0.12	47 51.0	14 14	180 180	k,f,g
5	3.40 3.30 0.62 ^{C outl.}	0.98 ^{C outl.}	20.1 20.0	47.2 48.8	<0.1 <0.1	62.4 65.6	15.7 16.8	216.1 235.0	l,f,g
6	4.83 5.095 0.342	0.317	19.96 18.828 49.971 47.739	0.178 0.197 54.476 54.005	14.897 14.139 160.921 159.298	a,f,g			
7	<5 <5 0.46	0.42	25.9 28.4 50.4 46.3	0.20 0.18	65.9 63.6	17.3 18.4	199 215	a,f,g	
8	5.21 4.37 0.29 ^{C outl.}	0.46 ^{C outl.}	25.0 23.9 49.9 50.1	0.08 0.09	64.7 64.2	17.3 17.3	199 199	b,f	
9	6.46 6.15 0.569	0.608	24.924 23.877 50.184 50.378	0.14 0.14	58.3 58.713	16.298 16.42	193.492 197.163	a,f,g	
10	7.00 5.22 0.39	0.41	21.45 25.05 48.72 49.67	0.07 0.08	54.85 56.01	17.12 17.33	187.70 206.62	b,f,g	
11	<3 <3 <0.3	<0.3	20 21 50 50	<0.05 <0.05	68 70.0	17 17	173 176	b,f	
12	5.40 5.34 0.60	0.61	28.0 28.3 46.71 46.20	0.167 0.152	61.6 58.3	16.6 16.3	197 198	b,g,h,i	
N	8 7		11 12	10 10	11 11	12 12			
Gem.	5.03	0.47	23.5 48	0.14 0.14	59 59	16.0 16.0	189 189		
Consensuswaarde	4.44	0.47	21.1 47.1	0.11 0.11	63.6 63.6	15.8 15.8	201 201		
r	1.46	0.05	2.97 2.97	0.02 0.02	4.47 4.47	1.04 1.04	18.05 18.05		
VC(t)	10.36	3.72	4.52 2.22	5.91 5.91	2.71 2.71	2.33 2.33	3.41 3.41		
R	2.82	0.28	9.38 8.79	0.11 0.11	17.38 17.38	3.89 3.89	52.40 52.40		
VC(R)	20.02	21.00	14.29 6.58	29.01 29.01	10.53 10.53	8.70 8.70	9.91 9.91		
VC(R _i)	16.57	5.95	7.23 3.56	9.46 9.46	4.34 4.34	3.72 3.72	5.46 5.46		

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 voor arseen.
- k = Ontsluiting volgens o-NEN 6961.

Bijlage C. Z-scores behaald in BOOM ringtest 2004 in een monster compost en een monster slib exclusief de outliers.

Z-Scores	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink		
	SAMPLE 1	SAMPLE 2	SAMPLE 1	SAMPLE 2	SAMPLE 1	SAMPLE 2	SAMPLE 1	SAMPLE 2	SAMPLE 1	SAMPLE 2	SAMPLE 1	SAMPLE 2	SAMPLE 1	SAMPLE 2	SAMPLE 1	SAMPLE 2	
1	-0.58	-0.59			-1.60	-1.36			-2.33	0.19	0.62	-1.70	-0.48	-1.30	-1.44	-0.33	-0.48
2	0.17				0.90	0.98		1.47	-0.06	0.06	-0.16	-0.80	-1.02	-0.71	-1.07	-0.81	-1.08
3	0.48	-0.13	0.13	0.09	0.53		-1.59	-1.52	0.46	-0.55	0.35			0.38	0.03	-0.33	-0.48
4			-0.20	-0.12	0.53	0.47	-0.83	0.75	-0.75	-0.42	-1.85	-1.64	-1.72	-1.44	-0.33	-0.33	-0.48
5	-1.90	-1.71	1.77		-0.75	-1.04	-0.15	0.10			0.30	0.84	0.84	0.54	0.22		2.01
6	0.13	-0.07	-1.29	-1.49	-1.32	-1.24	-0.28	0.38	1.53	1.33	-0.39	-0.39	-0.77	-1.34	-1.06	-1.83	-1.56
7			-0.75	-0.33	0.48	1.13	0.36	0.22	1.41	1.40	1.19	0.96	0.96	0.84	1.39	1.06	0.99
8	0.50	-0.24	-0.41		-0.14	0.30	0.18	0.75	-1.43	-1.33	0.55	0.91	0.91	1.30	0.99	1.14	0.56
9	-0.92	1.30	0.66	1.22	1.45	0.29	0.67	0.85	0.06	0.10	0.66	-0.07	-0.07	0.94	0.30	1.01	0.36
10	0.45	1.10	-0.87	-0.75	-0.11	-0.06	1.33	0.49	-1.43	-1.59	-0.13	-0.58	-0.58	0.22	0.93		0.46
11					-1.11	-0.90	-0.45	0.75	0.06		1.08	1.66	1.66	0.38	0.77	-0.61	-0.78
12	1.68	0.35	0.96	1.40	1.14	1.42	-0.70	-0.40	-0.16	0.60	0.75	0.18	0.18	0.47	0.36	1.02	0.47

Bijlage D. Vergelijking proficiëncy test voor BOOM-laboratoria in hetzelfde compostmonster in 2003 en 2004
(gemiddelden uitgedrukt in mg/kg droge stof)

	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink	
	2003	2004	2003	2004	2003	2004	2003	2004	2003	2004	2003	2004	2003	2004	2003	2004
N	8	9	9	9	12	12	11	11	9	11	12	12	12	12	11	10
Gem.	5.8	5.5	0.5	0.5	25.0	24.9	82.1	83.8	0.1	0.1	67.2	66.1	15.7	15.5	211	204
Consensuswaarde	4.7	4.7	0.5	0.5	24.3	24.3	77.7	77.7	0.2	0.2	67.2	67.2	15.6	15.6	218	218
r	0.8	0.4	0.2	0.1	3.8	2.1	7.1	6.6	0.1	0.0	7.3	4.1	2.1	0.9	13.5	8.4
VC(r)	4.8	2.7	13.4	9.6	5.4	3.1	3.1	2.8	20.6	12.6	3.9	2.2	4.7	2.1	2.3	1.5
R	1.1	2.3	0.3	0.3	10.6	8.8	13.8	11.3	0.1	0.1	14.9	19.5	2.9	3.4	34.0	36.1
VC(R)	6.7	15.0	22.5	23.5	15.1	12.6	6.0	4.8	36.2	27.3	7.9	10.6	6.6	7.8	5.8	6.3
VC(R) _t	7.7	4.4	21.4	15.4	8.6	4.9	4.9	4.5	32.9	20.2	6.2	3.5	7.6	3.3	3.7	2.3