

Projectnummer: 871.313.01
BAS-nummer: WOT-02-438-V-021

Projectnaam: Borging BOOM laboratoria

Projectleider: J.J.M. Driessen

Rapport 2009.001

april 2009

Resultaten ringtest 2008 zware metalen en arseen in compost en zuiveringslib in het kader van de voormalige regeling “Bemonstering en analyse overige organische meststoffen”

M. Alewijn, J.J.M. Driessen

Business Unit: Analyse & Ontwikkeling
Cluster: Authenticiteit & Identiteit

RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid
Wageningen Universiteit en Researchcentrum
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen
Postbus 230, 6700 AE Wageningen
Tel 0317 480 256
Fax 0317 417 717
Internet: www.rikilt.wur.nl

Copyright 2009, RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid.

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

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

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

Verzendlijst:

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

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

Abstract

A large quantity of domestic, agricultural and industrial organic waste is produced in The Netherlands. After purification or composting processes these substances can be partly re-used as organic fertilizers provided that this does not result in contamination of the environment. In the former 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 set maximum residue limits for the heavy metals cadmium, chromium, copper, mercury, lead, nickel, zinc and arsenic. Normalized methods (NEN) were prescribed by BOOM for the determination of these elements. However, except arsenic these methods have been withdrawn and replaced by other ones. Resolution and Regulation BOOM have lapsed since 2008, but considering the interest of control of heavy metal analyzing laboratories performance, this study was still carried out in this transition year.

As supervisor of the Regulation “BOOM”, RIKILT organizes an interlaboratory study to check the performance of the laboratories involved in BOOM analysis annually. All 10 laboratories with a so-called BOOM accreditation took part in the study. Two samples from the MARSEP (International Manure and Refuse Sample Exchange Programme) of WEPAL (Department Environmental Sciences/Soil Quality Section of Wageningen University) were sent to the participating labs, being one compost (MARSEP 221) and one sewage sludge sample (MARSEP 229). The methods prescribed by the Regulation are barely being used, the laboratories were left to select their usual method of analysis. No apparent differences due to the different methods have been observed in earlier interlaboratory studies.

In 14 of 16 cases, the average levels of heavy metals agree well (within 10%) with the consensus values obtained from the MARSEP from WEPAL. Therefore, the results in 2007, when almost half of the samples differed more than 10% with the consensus value, have not been confirmed. The average deviation from the consensus value is comparable to the situation in 2006.

Although there is agreement between average and consensus levels, individual results tend to spread even further than in previous years. Dutch law sets criteria for repeatability and reproducibility, expressed in VC_r and VC_{RL} . These criteria are met for lead, nickel and zinc, but the results from the participating 10 laboratories for arsenic, cadmium, chromium, copper and mercury are exceeding these criteria to a larger extent than in previous years.

A similar observation is made from the comparison of the sewage sludge sample with the results from this sample in 2004 and 2005. The average agreement with consensus concentrations is retained, but especially for arsenic and cadmium the repeatability and reproducibility characteristics have worsened.

The Z-scores are generally well within the limits (between -2 and 2), which is partly caused by the increased variation in results. It appeared that several laboratories reported either higher or lower than average values for all elements in both samples. This implicates that these laboratories deal with systemic errors in their analyses.

Furthermore, in this study "smaller-than" values were reported, where in a number of cases the reported limit of determination exceeded the consensus values. As the analytical methods used are generally

similar, the significance of these results are questionable. For at least one sample some of the participating laboratories reported a number of results which deviated considerably from the mean. As a practical effect coincidence (repeatability) and laboratory choice (reproducibility) will have (to much) influence on measurements of heavy metals of routine samples which is undesirable.

Recommendation

Again, coincidence (repeatability) and laboratory choice (reproducibility) have too much influence on the results of heavy metal measurements. By discontinuation of the BOOM interlaboratory test, tracing of the extent of deviations and the monitoring of the concerning laboratories will be lost. It is therefore recommended to continue supervision on the performance of laboratories and the accuracy of their results for heavy metal determinations.

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 voormalige Besluit kwaliteit en gebruik overige organische meststoffen (BOOM) (1) worden zuiveringsslib, compost en zwarte grond als overige organische meststoffen aangemerkt. Deze meststoffen dienen onder andere te voldoen aan de door het Besluit gegeven samenstellingseisen voor zware metalen (cadmium, chroom, koper, kwik, nikkel, lood en zink) en voor arseen. Het voornaamste doel van het besluit was de belasting van de bodem met zware metalen en arseen afkomstig van deze meststoffen te verminderen. Door de op het BOOM gebaseerde Regeling “Bemonstering en analyse van overige organische meststoffen” werden methoden van onderzoek voorgeschreven (2) voor controle van de samenstellingseisen. Besluit en Regeling zijn per 2008 vervallen, maar op verzoek van de opdrachtgever is de ringtest in dit overgangsjaar - vanwege het belang van borging - nog eenmaal uitgevoerd onder de voorheen geldende condities.

Het RIKILT heeft als Rijkstoezichthouder een ringtest georganiseerd om de performance van de door de 10 geregistreerde BOOM-laboratoria toegepaste methoden te toetsen. De ringtest is uitgevoerd met behulp van een monster compost en een monster zuiveringsslib afkomstig van het MARSEP programma (International Manure and Refuse Sample Exchange Programme) van WEPAL (Departement Omgevingswetenschappen/Sectie Bodemkwaliteit). De in de Regeling voorschreven methoden worden nauwelijks nog gebruikt, de deelnemende labs is gevraagd om de methoden te gebruiken die in die labs gangbaar zijn. Eerder is gebleken dat er geen of nauwelijks verschil is in de resultaten verkregen met de verschillende, toegepaste methoden.

In 14 van de 16 gevallen komen de gemiddelde gehalten goed overeen (verschil kleiner dan 10%) met de consensuswaarden gevonden in het MARSEP programma van WEPAL, waaruit bleek dat de situatie in 2007, waarin bijna de helft van de resultaten meer dan 10% afweek van de consensuswaarde, geen structurele afwijking betreft. De gemiddelde afwijking is weer vergelijkbaar met 2006.

Hoewel de gemiddelde gehalten dus goed overeenkomen, liggen de individuele waarnemingen weer verder uit elkaar dan vorig jaar, wat wederom een verslechtering is. Aan de herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid, uitgedrukt in VC_T en VC_{RL} , zijn door de wet eisen gesteld. Voor lood, nikkel en zink wordt voldaan aan de eisen, maar voor arseen, cadmium, chroom, koper en kwik worden deze eisen niet gehaald, waarbij de overschrijdingen groter zijn dan in voorgaande jaren. Een vergelijkbaar beeld komt terug bij de vergelijking van het slibmonster in dit ringonderzoek wat ook meegenomen is in de onderzoeken van 2004 en 2005. De gemiddelde overeenstemming met de consensuswaarde is behouden, maar met name voor arseen en cadmium is de herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid fors verslechterd.

De Z-scores laten slechts enkele overschrijding van attentiewaarden zien, mede vanwege de toegenomen spreiding in resultaten. Wel is duidelijk dat er een aantal labs over alle elementen en alle monsters significant hoger of lager dan gemiddelde scores opgeeft, duidend op systematische afwijkingen in de analyses.

Er werden in deze ringtest weer "kleiner-dan" resultaten gerapporteerd, waarbij in een aantal gevallen de gerapporteerde bepaalbaarheidsgrens ruim boven de consensuswaarde lag, wat vraagtekens oproept omdat de gebruikte methoden over het algemeen vergelijkbaar zijn.

Enkele laboratoria hebben voor ten minste één monster -soms fors- lagere gehalten gerapporteerd dan de consensuswaarde. In praktische zin betekent dit dat voor routinematig aangeboden monsters toeval (herhaalbaarheid) en een keuze van een bepaald deelnemend lab (reproduceerbaarheid) een (te) grote invloed op het gerapporteerde gehalte aan zware metalen zal hebben, wat volgens de auteurs geen wenselijke situatie is.

Aanbeveling

Opnieuw is gebleken dat toeval en laboratoriumkeuze een (te) grote invloed hebben op gemeten zware metaalgehalten. Door het stopzetten van de BOOM-ringtest dreigt het zicht op de mate van afwijkingen en op de laboratoria die het betreft, verloren te gaan. Er wordt daarom aanbevolen om ook in de toekomst toezicht te blijven uitoefenen op de performance van laboratoria en op de juistheid van de door hun geproduceerde resultaten.

Inhoudsopgave

Abstract	3
Samenvatting	5
1 Introductie	9
2 Materiaal en methoden	10
2.1 Monstermateriaal	10
2.2 Analysemethoden	10
3 Resultaten BOOM-ringtest zware metalen	11
3.1 Opzet ringonderzoek.....	11
3.2 Gebruikte methoden	11
3.3 Resultaten per element.....	12
3.3.1 Arseen.....	12
3.3.2 Cadmium	12
3.3.3 Chroom.....	13
3.3.4 Koper	13
3.3.5 Kwik.....	14
3.3.6 Lood, Nikkel en Zink	15
3.4 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid	15
3.5 Z-scores	16
3.6 Vergelijking met voorgaande jaren	17
4 Conclusie	19
5 Literatuur	20
 Annex I Gerapporteerde resultaten BOOM Ringtest 2008.....	 21

1 Introductie

In Nederland komen jaarlijks bij diverse processen in de landbouw, industrie en huishoudens een grote hoeveelheid organische afvalstoffen vrij, 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.

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 de Raad van Accreditatie erkende laboratoria. De Regeling Bemonstering en analyse overige organische meststoffen (2) heeft als voornaamste doel om de belasting van de bodem met zware metalen en arseen afkomstig van deze meststoffen te verminderen. Deze methode schrijft de analysemethoden voor de bepaling van onder andere zware metalen en arseen dwingend voor. Conform de bovengenoemde regeling fungeert het RIKILT als Rijkstoezichthouder, waar de onderzoekslaboratoria zich dienen te registreren. Besluit en Regeling zijn overigens per 2008 vervallen, maar de opdrachtgever heeft verzocht om de ringtest in 2008, vanwege het belang van borging van labs die analyses van zware metalen in compost en zuiveringsslib doen, nog eenmaal onder de voorheen geldende condities te organiseren 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, verkregen via WEPAL (Wageningen Evaluating Programs for Analytical Laboratories) uit het MARSEP (International Manure and Refuse Sample Exchange Programme). Er is gebruik gemaakt van een monster compost, MARSEP 221, en een monster zuiveringsslib (sewage sludge), MARSEP 229.

WEPAL, onderdeel van Departement Omgevingswetenschappen/Sectie Bodemkwaliteit is door de Raad van Accreditatie geaccrediteerd voor het uitvoeren van ringonderzoeken. WEPAL heeft de monsters gehomogeniseerd, verpakt en geëtiketteerd. Daarna is van beide materialen één monster aan de deelnemende laboratoria gezonden, gecodeerd BOOM-1 en BOOM-2. Het monster zuiveringsslib (BOOM-2 = MARSEP 229), is ook gebruikt bij de ringtesten van 2004 (7) en 2005 (8).

2.2 Analysemethoden

De regeling Bemonstering en analyse overige organische meststoffen (2) schrijft dwingend analysemethoden voor voor onder andere monsterontsluiting (destructie) en meting van zware metalen en arseen. Met uitzondering van de methode voor de bepaling van arseen in compost (NEN 5760) zijn de in de regeling genoemde methoden ingetrokken en vervangen door andere. Als destructiemethoden zijn nu beschikbaar NEN 6961 (compost) en NEN-EN 13346 (slib). De methoden voor de bepaling van Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn met behulp van vlam-AAS zijn vervangen door NEN 6965; die voor de bepaling van Cd met behulp van grafietoven-AAS (voor gehalten tot 2,5 mg per kg droge stof) door NEN 6964. Voor arseen in slib is NEN-EN-ISO 11969:1997nl beschikbaar, voor de kwikbepaling NEN-ISO 16772. De hiervoor genoemde veranderingen hebben niet geleid tot een wijziging van de Regeling.

Afgezien van de methodische veranderingen is ieder laboratorium in het kader van deze ringtest vrijgelaten om een analysemethode te gebruiken welke voor het desbetreffende laboratorium gebruikelijk is. Uit ringtesten vanaf 1997 (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 (4).

3 Resultaten BOOM-ringtest zware metalen

3.1 Opzet ringonderzoek

Het ringonderzoek bestond uit de bepaling van de gehalten aan zware metalen die in het besluit (1) en de regeling (2) worden genoemd: arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel en zink. Aan het ringonderzoek hebben alle negen geregistreerde BOOM laboratoria en de Rijkstoezichthouder, het RIKILT, deelgenomen. Er zijn twee monsters rondgezonden, een compost (MARSEP 221) en een (zuiverings)slib (sewage sludge, MARSEP 229). De deelnemende laboratoria is gevraagd om de monsters in duplo te analyseren. Monster MARSEP 229 is ook bij de ringtesten van 2004 en 2005 geanalyseerd en kan dienen als vergelijking met voorgaande jaren.

3.2 Gebruikte methoden

De deelnemende laboratoria is gevraagd hun gebruikelijke methoden te gebruiken voor routinematige ontsluiting en analyse. Alle deelnemende laboratoria hebben deze methoden gerapporteerd. Daaruit blijkt dat geen enkel laboratorium nog de methoden toepast die door de Regeling zijn voorgeschreven. Ontsluiting van de metalen wordt in grote meerderheid uitgevoerd volgens NEN 6961, maar ook NEN 6465 en een eigen ontsluitingsmethode worden genoemd. Bij verreweg de meeste metaalanalyses wordt ICP gebruikt volgens een aantal voorschriften (NEN6966, 6424, ISO 17294). Met name wordt de AES-techniek toegepast, maar ook een enkele keer ICP-MS. Kwik wordt vooral met koude damp AAS, NEN-ISO 16772 bepaald, maar ook enkele andere en een eigen methode worden gerapporteerd. De bepaalde gehalten zijn uitgedrukt in mg/kg. In bijlage 1 worden de door de laboratoria gerapporteerde metaalgehalten gegeven.

In dit ringonderzoek heeft Lab 4 voor het compostmonster (MARSEP 221) een serie resultaten opgegeven die op alle elementen duidelijk anders scoorden dan de andere labs en de consensuswaarden. Er is aangenomen dat deze afwijking niet te wijten kan zijn aan analyse en dat hier een fout gemaakt is van administratieve aard. Deze resultaten zouden het beeld van dit ringonderzoek danig verstoren, en zijn daarom niet meegenomen in de berekeningen in dit rapport. Hoewel de resultaten hiermee geen invloed hebben op de onderstaande resultaten moet opgemerkt worden dat de gevolgen van een dergelijke fout in de praktijk echter een stuk groter kunnen zijn.

3.3 Resultaten per element

3.3.1 Arseen

Voor arseen waren de consensuswaarden van de twee monsters nagenoeg gelijk en ook vergelijkbaar met de monsters uit de voorgaande jaren (tussen 4 en 6 mg/kg). Voor het monster compost wordt net als vorig jaar meer arseen gevonden dan mag worden verwacht. Het gemiddelde gehalte in het slibmonster eindigt dicht bij de consensuswaarde, maar hier is een verslechtering in binnen-lab reproduceerbaarheid en herhaalbaarheid waar te nemen, ook ten opzichte van vorige jaren. Door een binnen de gestelde termijn onherstelbare apparatuurstoring heeft Lab 10 heeft voor arseen geen resultaten kunnen bepalen. Lab 2 rapporteerde "kleiner-dan" waarden met een bepaalbaarheidsgrens boven de consensuswaarde, terwijl lab 4 één van de herhalingen rapporteerde met een "kleiner-dan" waarde iets onder de consensuswaarde.

Tabel 1. Statistische parameters voor arseen in een monster compost en een monster zuiveringsslib

Arseen		
	Compost	Slib
N	8	7
Gemiddelde waarde	5.1	4.8
Consensuswaarde	4.3	4.5
r	0.40	3.0
VC _r	2.8	22.6
R	1.7	2.8
VC _R	12.2	20.5
VC _{RL}	4.5	36.1
Niet gerapporteerd	1	1
Onder bepaalbaarheidsgrens	-	2
Uitbijter	1	-

3.3.2 Cadmium

De gerapporteerde cadmiumgehalten, berekend op slechts 7 valide duplo-paren per monster, komen overeen met de consensuswaarde. Herhaalbaarheid en binnen-lab reproduceerbaarheid overschrijden echter ruim de gestelde eisen en zijn voor het slibmonster getalsmatig meer dan verdubbeld ten opzichte van vorig jaar, toen ook de eisen al niet gehaald werden. Binnen het slibmonster verschillen de hoogste en de laagste gerapporteerde waarde bijna een factor 10. Vanwege de grote spreiding komt dit gegeven niet terug in de Z-scores, maar met name voor dit element zijn de verschillen tussen de labs bijzonder groot en is het gerechtvaardigd om vraagtekens te zetten bij de gerapporteerde resultaten. Daarnaast heeft lab 10 ook voor cadmium geen resultaten ingeleverd, rapporteerde lab 2 wederom een bepaalbaarheidsgrens ruim boven de consensuswaarde en gaf lab 8 één van de duplo-metingen als onder hun bepaalbaarheidsgrens aan, die dicht bij de consensuswaarde lag.

Tabel 2. Statistische parameters voor cadmium in een monster compost en een monster zuiveringslib

Cadmium		
	Compost	Slib
N	7	7
Gemiddelde waarde	0.48	0.46
Consensuswaarde	0.51	0.48
r	0.10	0.34
VC _T	7.7	26.1
R	0.4	0.28
VC _R	30.0	21.7
VC _{RL}	12.3	41.8
Niet gerapporteerd	1	1
Onder bepaalbaarheidsgrens	1	2
Uitbijter	1	-

3.3.3 Chroom

De gehalten voor chroom laten geen opmerkelijke uitschieters zien en hoewel er een kleine gemiddelde overschatting is liggen de waarden in de buurt van de consensuswaarde. Wederom voor het slibmonster wordt, net als in het voorgaande jaar, niet voldaan aan het herhaalbaarheids criterium VC_T, wat onder andere gereflecteerd wordt in de soms aanzienlijke verschillen tussen de verschillende labs. Op lab 4 na (voor compost) hebben alle labs kwantitatieve resultaten opgeleverd voor chroom.

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

Chroom		
	Compost	Slib
N	9	10
Gemiddelde waarde	32.6	21.9
Consensuswaarde	29.3	20.8
r	3.99	4.8
VC _T	4.4	7.7
R	16.7	9.7
VC _R	18.3	15.8
VC _{RL}	7.0	12.4
Niet gerapporteerd	-	-
Onder bepaalbaarheidsgrens	-	-
Uitbijter	1	-

3.3.4 Koper

De koperbepalingen in de twee monsters van deze test leverde schijnbaar geen grote problemen op. Alle labs rapporteerden valide resultaten (met uitzondering van lab 4 voor compost). De gemiddelde waarde lag in de buurt van de consensuswaarde. De resultaten voor het slibmonster voldoen aan de herhaalbaarheidseisen, maar nu laat het compostmonster een lichte overschrijding zien. Deze situatie is

gelijk aan die van vorig jaar en de overschrijding is verminderd; daarmee lijkt er een minieme verbetering te zijn opgetreden.

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

Koper	Compost	Slib
N	9	10
Gemiddelde waarde	53.5	47.8
Consensuswaarde	50.9	47.0
r	10.12	6.0
VC _T	6.8	4.5
R	12.0	9.5
VC _R	8.0	7.1
VC _{RL}	10.8	7.2
Niet gerapporteerd	-	-
Onder bepaalbaarheidsgrens	-	-
Uitbijter	1	-

3.3.5 Kwik

Op gewichtsbasis is kwik het element dat op het laagste niveau aanwezig is in de monsters, analoog aan de situatie van vorige jaren. Ook voor kwik wordt de consensuswaarde goed benaderd door het gemiddelde van de valide gerapporteerde resultaten te nemen. De afwijking tussen de labs is echter relatief groot, wat tot uitdrukking komt in het niet halen van de gestelde herhaalbaarheidseis. De situatie is daarmee duidelijk slechter dan in de voorgaande ringtest, toen ook al niet aan de eisen werd voldaan. Daarnaast hanteert Lab 2 bepaalbaarheidsgrenzen die ruim boven de consensuswaarde liggen, en rapporteert Lab 1 één van de herhalingen als onder hun bepaalbaarheidsgrens die ruim onder de consensuswaarde ligt.

Tabel 5. Statistische parameters voor kwik in een monster compost en een monster zuiveringslib

Kwik	Compost	Slib
N	7	9
Gemiddelde waarde	0.088	0.11
Consensuswaarde	0.090	0.12
r	0.04	0.03
VC _T	16.8	9.3
R	0.07	0.07
VC _R	27.2	21.7
VC _{RL}	26.8	14.9
Niet gerapporteerd	-	-
Onder bepaalbaarheidsgrens	2	1
Uitbijter	1	-

3.3.6 Lood, Nikkel en Zink

Voor deze drie elementen gelden dezelfde opmerkingen, alle valide gerapporteerde waarden konden worden gebruikt voor de statistische berekeningen zoals weergegeven in Tabel 6. De gemiddelde waarden liggen in de buurt van de consensuswaarde, hoewel er voor zink een lichte onderschatting lijkt te zijn, die ook vorig jaar opgemerkt was. De herhaalbaarheidscriteria voldoen voor deze drie elementen aan de gestelde normen, wat vergelijkbaar is aan de situatie van de voorgaande jaren.

Tabel 6. Statistische parameters voor lood, nikkel en zink in een monster compost en een monster zuiveringslib

	Lood		Nikkel		Zink	
	Compost	Slib	Compost	Slib	Compost	Slib
N	9	10	9	10	9	10
Gemiddelde waarde	45.7	60.9	20.1	15.6	153	187
Consensuswaarde	47.5	63.6	20.2	15.7	165	201
r	4.21	9.6	2.29	1.48	12.7	21.2
VC _T	3.3	5.6	4.1	3.4	3.0	4.0
R	14.5	22.4	4.6	3.4	35.8	49.3
VC _R	11.4	13.1	8.2	7.7	8.4	9.4
VC _{RL}	5.3	9.0	6.5	5.4	4.8	6.5
Niet gerapporteerd	-	-	-	-	-	-
Onder bepaalbaarheidsgrens	-	-	-	-	-	-
Uitbijter	1	-	1	-	1	-

3.4 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid

De variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid zijn geschat op basis van de gerapporteerde duplobepalingen met de empirische formule volgens Kragten: de variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid (VC_{RL}) is 1,6 maal de variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid.

De variatiecoëfficiënten van de herhaalbaarheid (VC_r) en van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid (VC_{RL}) van de metingen zijn gerapporteerd in tabel 7. Hieruit blijkt dat de gestelde eisen voor met name de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid door de BOOM-labs voor een aantal elementen niet gehaald wordt. Het aantal overschrijdingen is vrijwel gelijk aan dat in de vorige ringtest (3), maar de grootte van de overschrijding is wel fors toegenomen, wat impliceert dat de deelnemende labs gemiddeld minder nauwkeurige resultaten genereren.

Tabel 7. Variatiecoëfficiënten van herhaalbaarheid en binnen-laboratorium reproduceerbaarheid voor de 10 deelnemende labs.

		Arseen	Cadmium	Chroom	Koper	Kwik	Lood	Nikkel	Zink
VC _r (%)	eis(*)	<6	<6	<6	<6	<8	<6	<6	<7
	Compost	2.8	7.7	4.4	6.8	16.8	3.3	4.1	3.0
	Slib	22.6	26.1	7.7	4.5	9.3	5.6	3.4	4.0
VC _{RL} (%)	eis(*)	<11	<11	<11	<11	<16	<11	<11	<11
	Compost	4.5	12.3	7.0	10.8	26.8	5.3	6.5	4.8
	Slib	36.1	41.8	12.4	7.2	14.9	9.0	5.4	6.5

(*) eisen gesteld aan VC_r en VC_{RL} in het Accreditatieprogramma "Wet Bodembescherming" (5)

3.5 Z-scores

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. De Z-score wordt berekend met de volgende formule: (Gemiddelde Lab – Gemiddelde ringtest) / Standaard deviatie. Tabel 8 bevat de Z-scores van de deelnemers, na verwijdering van de uitbijters.

Tabel 8. Z-scores behaald in de BOOM ringtest 2008. Scores uit een monster compost (MARSEP 221) en een monster zuiveringsslib (MARSEP 229), na verwijdering uitbijters

Lab		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Arseen	Compost	-2,49	0,45	0,38	n.b.	0,69	0,19	0,28	0,20	0,30	n.b.
	Slib	-2,06	n.b.	0,40	-0,83	0,88	0,73	-0,01	-0,30	0,79	n.b.
Cadmium	Compost	-0,76	n.b.	0,41	n.b.	0,02	-1,40	0,20	-0,32	1,85	n.b.
	Slib	-0,62	n.b.	0,11	0,10	-0,20	-1,40	0,10	-0,31	2,06	n.b.
Chroom	Compost	-1,30	-0,25	2,23	n.b.	-0,39	-0,33	0,37	0,68	-0,74	-0,27
	Slib	-1,48	0,46	1,83	-0,53	-0,70	-0,20	0,59	0,90	-0,16	-0,72
Koper	Compost	-0,82	-0,53	0,43	n.b.	0,42	-0,75	-0,92	1,52	0,41	0,23
	Slib	-1,47	-0,51	0,08	-0,70	1,34	-0,35	-0,73	0,95	1,02	0,35
Kwik	Compost	-1,91	n.b.	-0,96	n.b.	-0,33	1,54	-0,43	1,09	-0,13	0,17
	Slib	-1,86	n.b.	0,00	-0,18	-0,23	1,76	-0,05	0,57	-0,58	0,57
Lood	Compost	-1,12	n.b.	0,42	n.b.	-1,26	0,25	-0,02	0,45	0,09	2,03
	Slib	-1,09	-0,67	0,84	-0,98	-1,14	0,03	0,18	0,78	0,26	1,80
Nikkel	Compost	-0,56	n.b.	1,34	n.b.	-1,68	-0,46	0,66	-0,08	0,96	0,54
	Slib	-0,27	-0,93	0,66	-0,53	-1,71	-0,70	0,91	0,32	1,08	1,16
Zink	Compost	-0,99	n.b.	0,41	n.b.	-1,12	-0,33	0,21	-0,24	2,17	0,49
	Slib	-0,95	-0,70	-0,03	0,23	-1,07	-0,36	0,12	-0,40	2,14	1,02
gem. Z		-1.23	-0.33	0.53	-0.43	-0.40	-0.11	0.09	0.36	0.72	0.61
aantal <0		16	6	3	6	11	10	6	6	4	2
aantal >0		0	2	13	2	5	6	10	10	12	10

n.b. Niet bepaalbaar: uitbijter, resultaten niet geleverd, of een '<' resultaat opgegeven.

Er zijn een aantal attentiewaarden (Z-scores groter dan 2 of kleiner dan -2) gevonden in deze ringtest die volgens de statistische wetten attentie behoeven. Er moet hierbij opgemerkt worden dat de uitkomst van de Z-scores mede wordt bepaald door de standaardafwijking van de waarden van alle labs samen. Voor een aantal elementen is deze afwijking, zoals boven genoemd, hoger dan vorige jaren, waardoor een aantal Z-scores lager uitvallen dan deze zouden doen met de spreiding van vorig jaar.

Verder is een gemiddelde Z-score en het aantal positieve en negatieve waarden per lab weergegeven.

Als de waarnemingen van de labs alleen door toevallige fouten veroorzaakt zouden worden, is de verwachtingswaarde van het gemiddelde nul en zijn het aantal positieven en negatieven gelijk. Bij forse afwijkingen mag een systematische fout verwacht worden. Het duidelijkste voorbeeld daarvan lijkt Lab 1, wat consequent, en relatief fors, onder de gemiddelde ringtestwaarde rapporteert. In mindere mate rapporteren Lab 9, 10 en 3 waarden die doorgaans boven het ringtestgemiddelde liggen.

3.6 Vergelijking met voorgaande jaren

Het monster zuiveringsslib (MARSEP 229) is ook meegenomen in de BOOM ringonderzoeken van 2004 en 2005. Een vergelijking van de huidige resultaten met die van 2004 en 2005 is te vinden in tabel 9.

Tabel 9. Vergelijking proficiëncy test voor BOOM-laboratoria in hetzelfde monster zuiveringsslib (MARSEP 229) in 2004, 2005 en 2008, na verwijdering uitbijters

	Arseen			Cadmium			Chroom			Koper		
	2004	2005	2008	2004	2005	2008	2004	2005	2008	2004	2005	2008
N	8	11	8	7	10	7	11	12	10	12	12	10
Gemiddelde waarde	5,0	4,9	4,8	0,47	0,49	0,46	23,5	24,2	21,9	48,0	48,3	47,8
Consensuswaarde	4,44	4,44	4,50	0,47	0,47	0,48	21,1	21,1	20,8	47,1	47	47,0
r	1,46	1,3	3,0	0,05	0,12	0,34	2,97	4,1	4,8	2,97	4,6	6,0
VC _r	10,4	9,7	22,6	3,72	9,0	26,1	4,52	6,0	7,7	2,22	3,4	4,5
R	2,82	4,1	2,8	0,28	0,65	0,28	9,38	11,2	9,7	8,79	8,0	9,5
VC _R	20,0	30,0	20,5	21	47,3	21,7	14,3	16,6	15,8	6,58	5,9	7,1
VC _{RL}	16,6	15,6	36,1	5,95	14,3	41,8	7,23	9,6	12,4	3,56	5,4	7,2

	Kwik			Lood			Nikkel			Zink		
	2004	2005	2008	2004	2005	2008	2004	2005	2008	2004	2005	2008
N	10	11	9	11	12	10	12	12	10	12	12	10
Gemiddelde waarde	0,14	0,14	0,11	59	61,0	60,9	16	15,8	15,6	189	186,8	187,0
Consensuswaarde	0,11	0,11	0,12	63,6	64	63,60	15,8	15,8	15,7	201	201	201
r	0,02	0,05	0,03	4,47	14,6	9,6	1,04	2,3	1,5	18,1	9,8	21,2
VC _r	5,91	13,9	9,3	2,71	8,6	5,6	2,33	5,2	3,4	3,41	1,9	4,0
R	0,11	0,18	0,07	17,4	17,9	22,4	3,89	4,4	3,4	52,4	29,6	49,3
VC _R	29,0	45,0	21,7	10,5	10,5	13,1	8,7	10,0	7,7	9,91	5,6	9,4
VC _{RL}	9,46	22,3	14,9	4,34	13,7	9,0	3,72	8,3	5,4	5,46	3,0	6,5

Uit deze data blijkt dat de gemiddelde gehalten over 10 deelnemende labs vrij constant zijn en bovendien dicht bij de consensuswaarde. De verschillende herhaalbaarheids- en reproduceerbaarheidparameters laten echter wel een verslechtering zien ten opzichte van de voorgaande jaren, met name voor arseen en cadmium.

4 Conclusie

De gemiddelde ringtestwaarden liggen in 14 van de 16 waarnemingen binnen 10% van de consensuswaarde. De twee afwijkingen, van arseen en chroom in het compostmonster, bedragen 17 en 11 %. Dat is duidelijk verbeterd ten opzichte van vorig jaar, maar gelijk aan de situatie in 2006. Het slibmonster (MARSEP 229) is identiek aan het monster dat in 2004 en 2005 is meegenomen in de BOOM-ringtest. De gemiddelde resultaten zijn daarbij in goede overeenstemming met die in voorgaande jaren, maar de spreiding binnen de resultaten van enkele elementen laten een duidelijke stijging zien.

De Z-scores het huidige ringonderzoek liggen over het algemeen onder het niveau van de attentiewaarde van 2, maar er is een aantal lichte overschrijdingen te vinden. Daarbij moet opgemerkt worden dat Z-scores de neiging hebben om lager te worden bij grotere spreiding van de resultaten.

De verschillen binnen de labs en tussen de labs zijn vrij groot, waardoor ondanks de juiste gemiddelde score een fors aantal resultaten van individuele labs significant afwijkt van de consensuswaarde. Dit is met name het geval voor arseen, cadmium en kwik.

De berekende waarden voor VC_T en VC_{RL} zijn in 40% van de gevallen niet binnen de gestelde eis, waarmee de verslechterende trend doorzet. Slechts drie elementen (lood, nikkel en zink) scoren op herhaalbaarheid- en reproduceerbaarheidsgebied voldoende. Bij arseen, cadmium, chroom, koper en kwik zijn soms forse overschrijdingen van de gestelde herhaalbaarheid- en reproduceerbaarheidseis (5) gevonden. Ook in 2008 is weer een aantal "kleiner-dan-gehalten" gerapporteerd, waarbij lab 2 vrij hoge bepaalbaarheidsgrenzen hanteert.

Lab 1 rapporteert consequent in alle gevallen een -soms fors- lager gehalte dan de consensuswaarde. Hetzelfde geldt voor lab 4 voor het compostmonster.

In praktische zin betekent dit dat voor routinematig aangeboden monsters toeval (herhaalbaarheid) en een keuze van een bepaald deelnemend lab (reproduceerbaarheid) een (te) grote invloed op het gerapporteerde gehalte aan zware metalen zal hebben, wat volgens de auteurs geen wenselijke situatie is.

Aanbeveling

Opnieuw is gebleken dat toeval en laboratoriumkeuze een (te) grote invloed hebben op gemeten zware metaalgehalten. Door het stopzetten van de BOOM-ringtest dreigt het zicht op de mate van afwijkingen en op de betreffende laboratoria, verloren te gaan. Er wordt daarom aanbevolen om ook in de toekomst toezicht te blijven uitoefenen op de performance van laboratoria en op de juistheid van de door hen geproduceerde resultaten.

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) Driessen, J.J.M., Oostrom, J.J. van, Resultaten ringtest 2007 zware metalen en arseen in een monster compost en een monster zuiveringsslib in het kader van de regeling "Bemonstering en analyse overige organische meststoffen", RIKILT rapport 2007.019.

(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) Polanen, A. van, Oostrom, J.J. van, en Roos, A.H., 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.

(7) Oostrom, J.J. van, Polanen, A. van, Driessen, J.J.M., Resultaten ringtest 2004 zware metalen en arseen in twee monsters zuiveringsslib in het kader van de regeling "Bemonstering en Analyse Overige Organische Meststoffen" (BOOM), RIKILT rapport 2004.018.

(8) Driessen, J.J.M., Oostrom, J.J. van, Polanen A. van, 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.

Annex I Gerapporteerde resultaten BOOM Ringtest 2008

Monster compost (MARSEP 221)

Lab	Arseen	Cadmium	Chroom	Koper	Kwik	Lood	Nikkel	Zink
1	3,46	0,38	24,11	47,02	<0,05	39,91	18,66	139,9
2	5,4	<0,7	31,9	52,55	<0,2	43,15	19,25	148,9
3	5,31	0,505	47,1	54	0,0696	48	22,3	154
4	<4,13	<0,413	<15,5	18,6	<0,052	<13,4	5,17	64
5	5,46	0,436	29,6	53,3	0,077	38	16,6	133
6	5,151	0,291	29,006	50,968	0,116	46,928	18,025	148,034
7	5,31	0,507	34,8	49,6	0,08	44,8	21,2	157
8	5	0,42	36	66	0,1	47	20	150
9	5,13	0,7	27,595	52,869	0,088	44,595	21,328	174,818
10	n.b.	n.b.	32	54	0,09	55	21	159

Monster zuiveringslib (MARSEP 229)

Lab	Arseen	Cadmium	Chroom	Koper	Kwik	Lood	Nikkel	Zink
1	3,64	0,38	16,79	45,07	0,06	54,57	15,67	179,3
2	<5	<0,7	21,6	45,3	<0,2	53,05	14,4	172,1
3	5,12	0,473	28,9	48,7	0,107	69,9	16,4	187
4	4,28	0,448	20,4	43,8	0,112	51,9	14,3	183
5	5,26	0,406	16,6	49	0,101	50,9	12,8	165
6	5,143	0,209	21,737	45,878	0,155	64,27	14,944	180,689
7	4,73	0,478	24	44,7	0,109	62,2	16,6	187
8	4,8	<0,40	24	50	0,12	62	16	180
9	5,354	0,777	21,411	50,729	0,107	64,657	17,194	232,838
10	n.b.	n.b.	19	50	0,11	74	17	198

Resultaten zijn gerapporteerd in mg/kg, n.b. Resultaat niet ontvangen