

Project: Zware metalen in grond en gewas. In samenwerking met het  
Instituut voor Bodemvruchtbaarheid te Haren.

Onderwerp: Analysespreiding van lood en cadmium in granen.

---

Doel:

Nagaan of de grote hoeveelheden monsters in enkelvoud geanalyseerd kunnen worden in plaats van in duplo, zoals tot nu toe is gebeurd.

Samenvatting:

Uit duplo-analyses verricht op verschillende dagen zijn de variatiecoëfficiënten van lood- en cadmiumanalyses in granen berekend.

Uit een voorlopige nota van het IB is de spreiding van het lood- en het cadmiumgehalte tussen tarwemonsters van verschillende zeekeiper-celen per provincie berekend.

Conclusie:

De spreiding tussen monsters van diverse percelen is van dusdanige grootte dat het geoorloofd is de analyses in enkelvoud in plaats van in duplo te verrichten; zeker indien monsters met onwaarschijnlijke uitkomsten nogmaals geanalyseerd worden.

Variatiecoëfficiënt-analyses:

Lood circa 25%

Cadmium circa 18%.

---

Verantwoordelijk: dr W.G. de Ruig en drs N.G. van der Veen

Samensteller: G.A. Werdmuller 

### Inleiding

Een honderdtal monsters van de gewassen kassla, kastomaat, kaskomkommer, consumptieaardappelen, spinazie, waspeen, appel, tarwe, gerst, haver, gras, bietekoppen en snijmais en de overeenkomstige grond waarop de gewassen verbouwd zijn, worden door het RIKILT onderzocht op lood, cadmium, arseen en kwik. Tot nu toe zijn de monsters in duplo geanalyseerd. Het is echter de vraag of gezien enerzijds het vele werk en anderzijds de nauwkeurigheid van de bepaling, het niet mogelijk is om de monsters in enkelvoud te analyseren.

Uit de duploanalyses van lood- en cadmiumbepalingen in verschillende granen, analyserapport 4091 dd. 1980-11-03 en uit een vergelijkend cadmiumonderzoek in tarwe en haver tussen RIKILT en IB, verslag 80 G 13 dd. 1980-08-22, zijn de variatiecoëfficiënten van de lood- en cadmiumbepaling berekend.

Uit een voorlopig verslag van het IB, waarin als voorbeeld de lood- en cadmiumanalyses van tarwemonsters geïnventariseerd zijn, is de spreiding tussen monsters van diverse percelen berekend.

Er is nagegaan hoeveel groter de spreiding tussen de monsters wordt indien men de analyses in enkelvoud doet in plaats van in duplo.

### Berekening analysespreiding:

De analysespreiding kan afhankelijk zijn van het niveau van de zware metalen in de monsters en het soort gewas.

Indien de monsters van een gewas ongeveer hetzelfde niveau hebben kan men de standaardafwijking van de bepaling uit de duploverschillen van een aantal (N) monsters berekenen.

$$s_x = \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_{i1} - x_{i2})^2 / 2N}$$

De variatiecoëfficiënt is  $V = s_x / \bar{x} \times 100\%$  (I)

$\bar{x}$  = het gemiddelde gehalte van de N monsters.

$x_{i1}$  en  $x_{i2}$  zijn de duplowaarden van het  $i^e$  monster.

Zijn de monsters erg verschillend in gehalte dan kan men met behulp van natuurlijke logaritmen de variatiecoëfficiënt berekenen.

$$V = s_{\ln x} \times 100 = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\ln x_{i1} - \ln x_{i2})^2 / 2N} \times 100\% \quad (\text{II})$$

Deze formule gaat uit van duploverhoudingen,  $\ln x_1 - \ln x_2 = \ln (x_1/x_2)$ .

In de tabellen zijn beide variatiecoëfficiënten steeds vermeld.

#### Variatiecoëfficiënten lood- en cadmiumbepalingen

De 79 in duplo geanalyseerde graanmonsters uit analyserapport 4091 zijn op twee manieren gesorteerd.

1e naar niveau, diverse graansoorten

2e naar graansoort, diverse niveaus.

Sorteren naar graansoort én niveau tegelijk is gezien het geringe aantal monsters niet mogelijk.

##### a. Lood

In de tabellen 1 en 2 staan de variatiecoëfficiënten van de loodbepaling berekend uit analyserapport 4091.

De variatiecoëfficiënten berekend volgens formule I en formule II zijn ongeveer aan elkaar gelijk.

De variatiecoëfficiënt van de loodbepaling in graan is circa 25%.

##### b. Cadmium

In de tabellen 3 en 4 staan de variatiecoëfficiënten van de cadmiumbepaling berekend uit analyserapport 4091.

De variatiecoëfficiënt van de cadmiumbepaling in graan is circa 18%.

Ter controle is nog het vergelijkend onderzoek tussen het IB en het RIKILT betreffende cadmiumbepaling in tarwe en haver, verslag 80 G 13 dd. 1980-08-22 geëvalueerd.

Het IB heeft het cadmiumgehalte bepaald met behulp van AAS. Het RIKILT met behulp van AAS en voltametrie.

De variatiecoëfficiënt tussen de beide methoden van het RIKILT is 16% zie tabel 5.



Vervolgens is per monster uit de drie cadmiumgehalten de variatiecoëfficiënt van de analyse berekend.

De monsters zijn ook hier naar gehalte ingedeeld in klassen.

Per klasse is de gemiddelde variatiecoëfficiënt van de monsters uit die klasse berekend, zie tabel 6.

Op deze manier is de gemiddelde variatiecoëfficiënt tussen de analyses circa 15%. De waarde stemt goed overeen met de eerder genoemde 18%.

#### Spreiding van lood- en cadmiumgehalten van tarwemonsters afkomstig van verschillende percelen.

Uit de nota "Voorlopige samenvatting van resultaten van een inventarisatie van cadmium en lood in gewas en grond op tarwepercelen in Nederland" opgesteld door het IB, zijn per provincie de variatiecoëfficiënten van het lood- en cadmiumgehalte tussen tarwemonsters afkomstig van zeekleipercelen berekend. Zie tabel 7 en 8. Er is voor alleen zeeklei gekozen, omdat van deze grondsoort de meeste gegevens voorhanden zijn en voor grondsoort per provincie om de variatiecoëfficiënten tussen de monsters zo klein mogelijk te houden. De variatiecoëfficiënten worden veroorzaakt door spreiding tussen de percelen en spreiding in de analyse.

$V^2 \text{ monsters} = V^2 \text{ percelen} + V^2 \text{ analyse}/n$  ( $n$ = aantal analyses per monster).

Alle monsters zijn in duplo geanalyseerd. Worden de analyses in enkelvoud uitgevoerd dan wordt de spreiding tussen de monsters iets groter.

In de laatste kolom van tabel 7 resp. tabel 8 staat voor lood resp. cadmium vermeld hoe groot de variatiecoëfficiënt tussen de monsters wordt indien de analyses in enkelvoud worden uitgevoerd.

Als variatiecoëfficiënt is voor de loodanalyse 25% genomen en voor cadmium 18%.

#### Conclusie

Gezien de geringe verhoging van de variatiecoëfficiënt bij enkelvoudige analyses en de besparing van veel monsteronderzoek, onderzoek dat geen extra relevante gegevens oplevert, lijkt het gerechtvaardigd om de gewasmonsters in enkelvoud te analyseren. Zeker indien monsters met onwaarschijnlijke uitkomsten opnieuw geanalyseerd worden.

Verzendlijst: De Ruig,  
Werdmuller,  
V.d. Veen (3x),  
V. Doesburgh,  
Mol (VKA),  
Circuleren PVS,  
reserve (3x).

CB

We/W

Tabel 1 Variatiecoëfficiënten van loodbepalingen in graan, gesorteerd naar gehalte.

| Graansoort                 | aantal<br>monsters | gehalte<br>monsters<br>mg/kg | gem.<br>gehalte<br>mg/kg | V(I)<br>% | V(II)<br>% |
|----------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------------|-----------|------------|
| Blaauw maanzaad, tarwe     | 11                 | 0,05-0,10                    | 0,080                    | 30        | 30         |
| Tarwe, gerst, rogge        | 30                 | 0,10-0,20                    | 0,154                    | 27        | 26         |
| Tarwe, gerst, rogge, haver | 18                 | 0,20-0,40                    | 0,285                    | 22        | 22         |
| Tarwe, rogge, haver        | 10                 | 0,40-0,60                    | 0,514                    | 15        | 16         |
| Koolzaad                   | 10                 | 8-30                         | 13,6                     | 21        | 29         |
| Totaal                     | 79                 |                              | gemiddeld                | 23        | 25         |

Tabel 2 Variatiecoëfficiënten van loodbepalingen in graan, gesorteerd naar graansoort

| Graansoort      | aantal<br>monsters | gehalte<br>monsters<br>mg/kg | gem.<br>gehalte<br>mg/kg | V(I)<br>% | V(II)<br>% |
|-----------------|--------------------|------------------------------|--------------------------|-----------|------------|
| Blaauw maanzaad | 6                  | 0,05-0,09                    | 0,07                     | 29        | 30         |
| Tarwe           | 38                 | 0,08-0,56                    | 0,18                     | 24        | 26         |
| Gerst           | 3                  | 0,13-0,29                    | 0,22                     | 25        | 26         |
| Rogge           | 9                  | 0,16-0,53                    | 0,27                     | 19        | 22         |
| Haver           | 13                 | 0,20-0,60                    | 0,42                     | 18        | 18         |
| Koolzaad        | 10                 | 8-30                         | 13,6                     | 21        | 29         |
| Totaal          | 79                 |                              | gemiddeld                | 23        | 25         |

Tabel 3 Variatiecoëfficiënten van cadmiumbepalingen in graan, gesorteerd naar gehalte.

| Graansoort                              | aantal<br>monsters | gehalte<br>monsters<br>mg/kg | gem.<br>gehalte<br>mg/kg | V(I)<br>% | V(II)<br>% |
|-----------------------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------------|-----------|------------|
| Rogge, gerst, haver, tarwe              | 15                 | 0,05-0,10                    | 0,074                    | 23        | 22         |
| Rogge, gerst, haver, tarwe,<br>koolzaad | 23                 | 0,10-0,20                    | 0,15                     | 15        | 15         |
| Haver, tarwe, koolzaad                  | 17                 | 0,20-0,40                    | 0,31                     | 17        | 15         |
| Haver, tarwe, koolzaad                  | 13                 | 0,40-0,60                    | 0,51                     | 10        | 9          |
| Tarwe                                   | 7                  | 0,60-1,0                     | 0,73                     | 17        | 17         |
| Blauw maanzaad                          | 6                  | 1,4 -3,1                     | 2,0                      | 30        | 22         |
| Totaal                                  |                    |                              | gemiddeld                | 19        | 17         |
|                                         | 81                 |                              |                          |           |            |

Tabel 4 Variatiecoëfficiënten van cadmiumbepalingen in graan, gesorteerd naar graansoort.

| Graansoort     | aantal<br>monsters | gehalte<br>monsters<br>mg/kg | gem.<br>gehalte<br>mg/kg | V(I)<br>% | V(II)<br>% |
|----------------|--------------------|------------------------------|--------------------------|-----------|------------|
| Rogge          | 9                  | 0,06-0,15                    | 0,11                     | 18        | 19         |
| Gerst          | 3                  | 0,09-0,16                    | 0,13                     | 18        | 21         |
| Haver          | 14                 | 0,05-0,56                    | 0,25                     | 12        | 14         |
| Tarwe          | 39                 | 0,05-0,97                    | 0,36                     | 18        | 15         |
| Koolzaad       | 10                 | 0,13-0,45                    | 0,24                     | 12        | 14         |
| Blauw maanzaad | 6                  | 1,4 -3,1                     | 2,0                      | 30        | 22         |
| Totaal         | 81                 |                              | gemiddeld                | 18        | 18         |

Tabel 5 Variatiecoëfficiënten van cadmiumbepalingen in graan, geanalyseerd m.b.v. AAS en voltametrie op het RIKILT

| Graansoort   | aantal<br>monsters | gehalte<br>monsters<br>mg/kg | gem.<br>gehalte<br>mg/kg | V(I)<br>% | V(II)<br>% |
|--------------|--------------------|------------------------------|--------------------------|-----------|------------|
| Haver        | 4                  | 0,01-0,04                    | 0,024                    | 24        | 26         |
| Tarwe        | 4                  | 0,04-0,10                    | 0,064                    | 20        | 23         |
| Haver, tarwe | 5                  | 0,10-0,20                    | 0,155                    | 9         | 9          |
| Haver, tarwe | 17                 | 0,20-0,40                    | 0,25                     | 15        | 15         |
| Haver, tarwe | 10                 | 0,40-1,3                     | 0,66                     | 10        | 7          |
| Totaal       | 40                 |                              | gemiddeld                | 15,6      | 16,0       |

Tabel 6 Variatiecoëfficiënten van cadmiumbepalingen in graan, geanalyseerd door IB m.b.v. AAS en RIKILT m.b.v. AAS en voltametrie

| Graansoort   | aantal<br>monsters<br>N | gehalte<br>monsters<br>mg/kg | gem.<br>gehalte<br>mg/kg | V(gem)<br>% |
|--------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|-------------|
| Haver        | 4                       | 0,01-0,04                    | 0,024                    | 24          |
| Tarwe        | 4                       | 0,04-0,10                    | 0,062                    | 20          |
| Haver, tarwe | 5                       | 0,10-0,20                    | 0,16                     | 9           |
| Haver, tarwe | 17                      | 0,20-0,40                    | 0,26                     | 15          |
| Haver, tarwe | 10                      | 0,40-1,3                     | 0,68                     | 8           |
| Totaal       | 40                      |                              | gemiddeld                | 15,2        |



Tabel 7 Variatiecoëfficiënten van loodgehalten tussen tarwemonsters  
geteeld op zeeklei in verschillende gebieden.

| Gebied            | aantal<br>percelen | gem.<br>gehalte<br>mg/kg | V monsters<br>analyses in<br><u>duplo</u><br>%<br>uit IB verslag | V monsters<br>analyses in<br><u>enkelvoud</u><br>%<br>berekend |
|-------------------|--------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| IJsselmeerpolders | 6                  | 0,22                     | 56,4                                                             | 59,1                                                           |
| Groningen         | 6                  | 0,13                     | 30,2                                                             | 35,0                                                           |
| Noord-Holland     | 11                 | 0,11                     | 48,6                                                             | 51,7                                                           |
| Zuid-Holland      | 14                 | 0,16                     | 67,9                                                             | 70,2                                                           |
| Zeeland           | 12                 | 0,15                     | 67,6                                                             | 69,9                                                           |

Tabel 8 Variatiecoëfficiënten van cadmiumgehalten tussen tarwe-  
monsters geteeld op zeeklei in verschillende gebieden.

| Gebied            | aantal<br>percelen | gem.<br>gehalte<br>mg/kg | V monsters<br>analyses in<br><u>duplo</u><br>%<br>uit IB verslag | V monsters<br>analyses in<br><u>enkelvoud</u><br>%<br>berekend |
|-------------------|--------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| IJsselmeerpolders | 6                  | 0,070                    | 33,8                                                             | 36,1                                                           |
| Groningen         | 6                  | 0,050                    | 28,3                                                             | 31,0                                                           |
| Noord-Holland     | 11                 | 0,049                    | 55,0                                                             | 56,5                                                           |
| Zuid-Holland      | 14                 | 0,079                    | 41,1                                                             | 43,0                                                           |
| Zeeland           | 12                 | 0,103                    | 61,9                                                             | 63,2                                                           |