

Projectnr.: 71.313.01
Borging BOOM laboratoria

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

Projectleider: J.J.M. Driessen

Rapport 2005.011

december 2005

**RESULTATEN RINGTEST 2005 ZWARE METALEN EN ARSEEN IN
TWEË MONSTERS ZUIVERINGSSLIB IN HET KADER VAN DE
REGLING “BEMONSTERING EN ANALYSE OVERIGE
ORGANISCHE MESTSTOFFEN” (BOOM)**

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

Business Unit: Analyse & Ontwikkeling (A&O)

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

Copyright 2005, 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

EXTERN:

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)

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)

Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, Directie Juridische Zaken (mr. R.M.A.
Guldenmund)

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

Acmaa B.V., Hengelo (H. Punte)

Alcontrol Laboratories, Hoogvliet (R. Elders)

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

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

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

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

Laboratorium Wetterskip Fryslân, Leeuwarden (A. Slob)

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

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

AL-West C.V., Deventer (T. Kwakkel)

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

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

ABSTRACT

Resultaten ringtest 2005 zware metalen en arseen in twee monsters zuiveringsslib in het kader van de Regeling “Bemonstering en analyse overige organische meststoffen” (BOOM).

Results of an interlaboratory study in 2005 of heavy metals and arsenic in two samples sewage sludge according to Dutch regulation BOOM (in Dutch).

Report 2005.011 December 2005

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

Institute of Food Safety (RIKILT)

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

10 tables, 4 annexes, 7 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 the required method NEN 6465 for destruction of the sample is rarely applied. Many laboratories applied an other sample destruction method, often combined with microwave treatment. According to the information presented by the participating laboratories mercury was determined by ‘cold vapour AAS’. The other elements were mainly determined by ICP-AES^{a)}. However, one lab measured arsenic and/or cadmium by application of graphite furnace AAS. Results show that there is no discrepancy between the applied methods. Besides most results are in reasonable agreement with the expected values (consensus). More than half of the average results are within accepted coefficients of variation. However the between-laboratory-results vary considerably, especially for arsenic, cadmium and mercury.

In general Z-scores are between the expected values -2 and +2. But the performance of the laboratories is worse with respect to 2004; the Z-scores of 12 laboratories prove to be higher than 2. For laboratory 7 even a Z-score was calculated of more than 3 for mercury in the second sludge sample. This laboratory has to evaluate critically its Hg-method.

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, sewage sludge, 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 twee monsters slib	10
3.1.2.2. Resultaten en conclusies ringtest cadmium in twee monsters slib	11
3.1.2.3. Resultaten en conclusies ringtest chroom in twee monsters slib	12
3.1.2.4. Resultaten en conclusies ringtest koper in twee monsters slib	12
3.1.2.5. Resultaten en conclusies ringtest kwik in twee monsters slib	13
3.1.2.6. Resultaten en conclusies ringtest nikkel in twee monster slib	13
3.1.2.7. Resultaten en conclusies ringtest lood in twee monsters slib	14
3.1.2.8. Resultaten en conclusies ringtest zink in twee monsters slib	14
4 CONCLUSIE	15
LITERATUUR	16
BIJLAGE	
Bijlage A Resultaten BOOM ringtest 2005 zware metalen en arseen in slibmonster 1 (Sewage sludge MARSEP 229), in mg/kg droge stof	
Bijlage B Resultaten BOOM ringtest 2005 zware metalen en arseen in slibmonster 2 (Sewage sludge MARSEP 254), in mg/kg droge stof	
Bijlage C Z-scores behaald in de BOOM ringtest 2005 in twee monsters slib, na verwijdering outliers.	
Bijlage D Vergelijking proficiency test voor BOOM-laboratoria in hetzelfde slibmonster (MARSEP 229) in 2004 en 2005 (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 andere methoden voor monsterontsluiting, vaak met behulp van een magnetron. 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. Een uitzondering vormt de bepaling van arseen en cadmium die door één deelnemend laboratorium met grafietoven-AAS is gemeten.

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 resultaten van de afzonderlijke labs zijn, afgaande op het aantal Grubb's outliers, gemiddeld genomen redelijk in overeenstemming met de gemiddelden van alle labs en met de consensuswaarden, gevonden in het MARSEP programma van WEPAL (Departement Omgevingswetenschappen/Sectie Bodemkwaliteit). De tussen-labresultaten blijken echter soms aanzienlijk te variëren. Vooral voor arseen, cadmium en kwik is die variatie groter dan op basis van de acceptabele variatiecoëfficiënten (Accreditatieprogramma Wet Bodembescherming) mag worden verwacht.

De berekende Z-scores zijn in het algemeen redelijk tot goed (tussen -2 en +2), maar slechter dan in 2004. De Z-score is een maat voor de afwijking van het ringtestgemiddelde en heeft een verwachtingswaarde 0 (nul). Een score groter dan +2 of kleiner dan -2 moet voor een laboratorium aanleiding zijn om de oorzaak van de afwijking te achterhalen. Na verwijdering van "outliers" is bij acht van de 12 laboratoria de Z-score, voor één of twee elementen groter dan 2; voor twee van deze laboratoria geldt dat zelfs voor beide monsters (lab 11 voor arseen en lab 4 voor cadmium). Voor laboratorium 7 is voor kwik in het tweede slibmonster een Z-score berekend van 3,05. Hoewel dit lab slechts één resultaat voor Hg heeft geleverd, dient dit laboratorium haar kwikmeting kritisch te evalueren.

Er is een goede overeenstemming in de gemiddelde gehalten gevonden bij de analyse van het monster Slib 1 (MARSEP 229) in 2004 en 2005, echter de variatiecoëfficiënten $VC(r)$ en $VC(R_L)$ zijn in een aantal gevallen opmerkelijk slechter.

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 twee monsters slib (Sewage sludge). Er is gebruik gemaakt van via WEPAL verkregen materiaal, te weten MARSEP 229 en MARSEP 254. Zowel van MARSEP 229 als van MARSEP 254 is één monster aan de deelnemende laboratoria gezonden, gecodeerd sample 1 respectievelijk sample 2. Monster 1 (MARSEP 229) is ook geanalyseerd bij de ringtest 2004 (4). De monsters zijn gehomogeniseerd, verpakt en geëtiketteerd door WEPAL (Departement Omgevingswetenschappen/Sectie Bodemkwaliteit). WEPAL is door de Raad van Accreditatie geaccrediteerd voor het uitvoeren van ringonderzoeken.

2.2 Analysemethoden

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

Tabel 1. Voorgeschreven methoden voor zuiveringsslib en compost.

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

In het kader van de ringtest is ieder laboratorium vrijgelaten om een analysemethode te gebruiken welke voor het desbetreffende laboratorium gebruikelijk is. Uit eerdere ringtesten (vanaf RIKILT rapport 98.008 (7)) is gebleken dat er geen of nauwelijks verschil is in de resultaten met de voorgeschreven NEN methoden. De statistische verwerking is uitgevoerd op basis van ISO 5725.

3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

3.1 Resultaten BOOM ringtest zware metalen

3.1.1 Opzet van de ringtest

Het ringonderzoek bestond uit de bepaling van de gehalten aan metalen en arseen die in het besluit (1) respectievelijk de regeling (2) worden genoemd. In de ringtest is door alle geregistreerde BOOM laboratoria (n=11) en het RIKILT als Rijkstoezichthouder geparticipeerd. De ringtest is uitgevoerd met behulp van twee monsters. De monsters zijn in duplo geanalyseerd. Het betreft twee monsters slib (Sewage sludge), te weten MARSEP 229 en MARSEP 254. Monster 1 (MARSEP 229) is ook bij de ringtest van 2004 geanalyseerd.

3.1.2 Resultaten en conclusies ringtest zware metalen

Bij de rapportage van de gevonden gehalten is door bijna alle laboratoria tevens vermeld welke ontsluitings- en meettechniek is toegepast. Vrijwel geen enkel laboratorium ontsluit de monsters volgens de voorgeschreven methode (NEN 6465). De helft van het aantal labs is overgegaan op een magnetronontsluiting volgens NVN 5770. Voor de uiteindelijke meting van de verschillende elementen wordt alleen voor kwik meestal 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 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 op basis van ISO 5725 (5) uitgevoerd.

De variatiecoëfficiënten van de herhaalbaarheid ($VC(r)$) en van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid ($VC(R_L)$) van de metingen, zijn getoetst aan de waarden vermeld in het Accreditatieprogramma “Wet Bodembescherming” (6); zie tabel 2.

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

De variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid kan indien - op basis van duplobepalingen - onvoldoende informatie beschikbaar is, geschat worden met de empirische formule (volgens Kragten), namelijk de variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid (VC(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 Monster 1 (MARSEP 229) vergeleken met de resultaten van hetzelfde monster uit de ringtest van 2004 (4).

3.1.2.1. Resultaten en conclusies ringtest arseen in twee monsters slib

In tabel 3 worden de statistische parameters vermeld voor arseen in twee monsters slib. De outliers betreffen één significant te hoog resultaat bij laboratorium 2 (single-Grubbstest) voor monster 1 en een Cochran-outlier (lab 5) voor monster 2. Verder zijn bij deze monsters één resp. twee “kleiner dan”-opgaven gedaan. Zowel de outliers als de “kleiner dan”-waarden zijn uitgesloten bij de statistische berekeningen.

Laboratorium 11 heeft voor beide monsters slechts één resultaat geleverd.

Voor beide monsters voldoet de berekende VC(r) en VC(R_i) van arseen niet aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Daardoor blijkt uit dit ringonderzoek opnieuw dat de deelnemende laboratoria moeite hebben met de bepaling van arseengehalten op een niveau van circa 4 mg per kg droge stof.

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

Arseen	Slib 1	Slib 2
N	11	10
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	4,9	6,7
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	4,44	6,50
r (mg/kg d.s.)	1,3	2,2
R (mg/kg d.s.)	4,1	4,8
VC(r) (%)	9,7	11,4
VC(R _L) (%)	15,6	18,3
VC(R) (%)	30,0	25,9
Outliers	1	1

3.1.2.2. Resultaten en conclusies ringtest cadmium in twee monsters slib

In tabel 4 worden de statistische parameters vermeld voor cadmium in twee monsters slib. Voor beide monsters voldoen de VC(r) en de VC(R_i) voor cadmium niet aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 2 is laboratorium 7 als “Cochran outlier” verwijderd.

Door laboratoria 1 en 7 werden voor cadmium in monster 1 “kleiner dan”-gehalten gerapporteerd. Voor de berekeningen zijn deze duplo’s verwijderd.

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

Cadmium	Slib 1	Slib 2
N	10	12
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	0,49	1,6
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	0,47	1,78
r (mg/kg d.s.)	0,12	0,40
R (mg/kg d.s.)	0,65	1,9
VC(r) (%)	9,0	9,0
VC(R _L) (%)	14,3	14,3
VC(R) (%)	47,3	42,9
Outliers	-	1

3.1.2.3. Resultaten en conclusies ringtest chroom in twee monsters slib

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

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

Chroom	Slib 1	Slib 2
N	12	12
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	24,2	66,1
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	21,1	61,0
r (mg/kg d.s.)	4,1	9,1
R (mg/kg d.s.)	11,2	16,6
VC(r) (%)	6,0	4,9
VC(R _L) (%)	9,6	7,9
VC(R) (%)	16,6	9,0
Outliers	-	-

3.1.2.4. Resultaten en conclusies ringtest koper in twee monsters slib

In tabel 6 worden de statistische parameters vermeld voor koper in twee monsters slib. Voor beide monsters voldoen de VC(r) en de VC(R_L) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 2 is laboratorium 3 als “single Grubbstest outlier” verwijderd en laboratorium 7 als “Cochran outlier”.

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

Koper	Slib 1	Slib 2
N	12	12
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	48,3	451
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	47	424,0
r (mg/kg d.s.)	4,6	32,5
R (mg/kg d.s.)	8,0	77,8
VC(r) (%)	3,4	2,6
VC(R _L) (%)	5,4	4,1
VC(R) (%)	5,9	6,2
Outliers	-	2

3.1.2.5. Resultaten en conclusies ringtest kwik in twee monsters slib

In tabel 7 worden de statistische parameters vermeld voor kwik in twee monsters slib. Voor beide monsters voldoen de VC(r) en de VC(R_L) niet aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Door laboratorium 1 werden voor monster 1 “kleiner dan”-gehalten gerapporteerd en de laboratoria 7 en 11 rapporteerden slechts één resultaat voor monster 2. Voor de berekeningen zijn deze duplo's verwijderd.

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

Kwik	Slib 1	Slib 2
N	11	12
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	0,14	1,7
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	0,11	1,82
r (mg/kg d.s.)	0,055	1,2
R (mg/kg d.s.)	0,18	1,9
VC(r) (%)	13,9	25,0
VC(R _L) (%)	22,3	40,1
VC(R) (%)	45,0	40,4
Outliers	-	1

3.1.2.6. Resultaten en conclusies ringtest nikkel in twee monster slib

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

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

Nikkel	Slib 1	Slib 2
N	12	12
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	15,8	39,2
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	15,8	38,5
r (mg/kg d.s.)	2,3	3,0
R (mg/kg d.s.)	4,4	12,5
VC(r) (%)	5,2	2,7
VC(R _L) (%)	8,3	4,4
VC(R) (%)	10,0	11,4
Outliers	-	-

3.1.2.7. Resultaten en conclusies ringtest lood in twee monsters slib

In tabel 9 worden de statistische parameters vermeld voor lood in twee monsters slib. Voor monster 1 voldoen de VC(r) en de VC(R_L) niet aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 2 voldoet wel aan die criteria.

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

Lood	Slib 1	Slib 2
N	12	12
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	61,0	115
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	64	117,0
r (mg/kg d.s.)	14,6	9,1
R (mg/kg d.s.)	17,9	41,3
VC(r) (%)	8,6	2,8
VC(R _L) (%)	13,7	4,5
VC(R) (%)	10,5	12,9
Outliers	-	-

3.1.2.8. Resultaten en conclusies ringtest zink in twee monsters slib

In tabel 10 worden de statistische parameters vermeld voor zink in twee monsters slib. Voor beide monsters voldoen de VC(r) en de VC(R_L) aan de criteria van de in tabel 2 genoemde variatiecoëfficiënten. Voor monster 2 is laboratorium 1 als “single Grubbstest outlier” verwijderd.

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

Zink	Slib 1	Slib 2
N	12	12
Gemiddelde (mg/kg d.s.)	186,8	891
Consensus waarde (mg/kg d.s.)	201	940
r (mg/kg d.s.)	9,8	61,8
R (mg/kg d.s.)	29,6	171,8
VC(r) (%)	1,9	2,5
VC(R _L) (%)	3,0	4,0
VC(R) (%)	5,6	6,9
Outliers	-	1

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 $VC(R_L)$ gevonden bij de ringtest voldoen in iets meer dan de helft van de berekende waarden aan de criteria van de in het accreditatie programma ‘Wet bodembescherming’ (6) genoemde variatiecoëfficiënten. Afwijkingen zijn gevonden voor arseen, cadmium en kwik in beide monsters voor beide typen van de variatiecoëfficiënt; hetzelfde geldt voor lood bij slibmonster 1 (MARSEP 229).

Uit dit ringonderzoek blijkt dat lage gehalten soms nog steeds met “kleiner dan” worden gerapporteerd. Bij slibmonster 1 (MARSEP 229) in totaal acht maal en bij slibmonster 2 (MARSEP 254) vier maal. Opmerkelijk is de <5 mg/kg rapportage voor arseen in beide monsters door laboratorium 3 en de <3 mg/kg rapportage door laboratorium 8 in monster 2. Voor lab 3 werd dit in 2004 ook al vastgesteld. Het resultaat van de labs 3 en 8 voor het 2^{de} slibmonster wekt bevreemding omdat het gemiddeld arseengehalte hiervan 6,7 mg/kg is.

Voor kwik in monster 2 werd door de laboratoria 7 en 11 slechts één resultaat ingezonden. Verder is het opmerkelijk dat ondanks een hoger kwikgehalte in monster 2 beide variatiecoëfficiënten groter zijn dan bij monster 1.

De resultaten van de afzonderlijke labs zijn, afgaande op het aantal Grubb’s outliers, gemiddeld genomen redelijk in overeenstemming met de gemiddelden van alle labs en met de consensuswaarden. De tussen-labresultaten blijken echter soms aanzienlijk te variëren. Vooral voor arseen, cadmium en kwik is die variatie groter dan op basis van de acceptabele variatiecoëfficiënten (Accreditatieprogramma Wet Bodembescherming) mag worden verwacht.

De berekende Z-scores zijn in het algemeen redelijk tot goed (tussen -2 en $+2$), maar slechter dan in 2004. De Z-score is een maat voor de afwijking van het ringtestgemiddelde en heeft een verwachtingswaarde 0 (nul). Een score groter dan $+2$ of kleiner dan -2 moet voor een laboratorium aanleiding zijn om de oorzaak van de afwijking te achterhalen. Na verwijdering van “outliers” is bij acht van de 12 laboratoria de Z-score, voor één of twee elementen groter dan 2; voor twee van deze laboratoria geldt dat zelfs voor beide monsters (lab 11 voor arseen en lab 4 voor cadmium). Voor laboratorium 7 is voor kwik in het tweede slibmonster een Z-score berekend van 3,05. Hoewel dit lab slechts één resultaat voor Hg heeft geleverd, dient dit laboratorium haar kwikmeting kritisch te evalueren.

Er is een goede overeenstemming in de gemiddelde gehalten gevonden bij de analyse van het monster Slib 1 (MARSEP 229) in 2004 en 2005, echter de variatiecoëfficiënten $VC(r)$ en $VC(R_L)$ zijn in een aantal gevallen opmerkelijk slechter.

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. International Manure and Refuse Sample Exchange Programme (MARSEP), report 1995, 221, Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University, The Netherlands.
4. J.J. van Oostrom, A. van Polanen en J.J.M. Driessen - 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), RIKILT rapport 2004.018.
5. ISO 5725, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, First edition 1994-12-15
6. Wet bodembescherming, wet van 3 juli 1986, Stb. 1994, 374
7. A. van Polanen, J.J. van Oostrom en A.H. Roos - Resultaten ringtest 1997 zware metalen en arseen in grond en compost in het kader van de regeling "Bemonstering en analyse overige organische meststoffen" (BOOM), RIKILT rapport 98.008

Bijlage A Resultaten BOOM ringtest 2005 zware metalen en arseen in slibmonster 1 (Sewage sludge MARSEP 229), in mg/kg droge stof

Laboratorium	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink		Methode
1	5,04	5,0	<0,4	<0,4	27,23	24,96	52,62	52,00	<0,2	<0,2	61,96	56,27	16,73	15,46	174,6	171,2	a, f, g
2	7,781	7,803	0,341	0,349	20,32	19,49	49,86	44,690	0,230	0,253	53,59	71,43	14,590	14,66	171,5	172	b, f, g, i
3	<5	<5	0,47	0,44	25	25	47	46	0,12	0,12	52	57	14	14	180	170	a, f, g
4	3,6	3,6	0	0	18,2	18,2	44,6	43,8	0,16	0,20	55,3	53,1	14,7	14,4	193,0	194,4	x ₁ , f, j, x ₂
5	3,93	4,74	0,48	0,43	26,8	25,2	48,7	46,9	0,04	0,06	62,3	75,9	19,2	16,6	200	197	c, f
6	5,48	5,16	0,62	0,48	30,03	26,46	47,43	47,40	0,11	0,10	62,07	64,70	15,48	14,80	189,15	192,53	c, f
7	5,4	5,1	<0,4	<0,4	16	19,8	48	51	0,22	0,28	53	57	14	12,9	170	180	c, f, l
8	5,0	4,8	0,50	0,47	27,8	26,4	53,5	51,1	0,14	0,10	70,4	67,9	17,6	18,4	194	194	c, f, g
9	4,6	4,7	0,52	0,50	20	21	46	47	0,12	0,12	56	62	15	17	200	200	c, f, g
10	4,07	3,77	0,866	0,973	26,4	25,6	46,8	45,30	0,078	0,090	61,2	57,6	16,4	15,3	195	188	a, f, g
11	2		0,612	0,623	29,54	26,54	53,47	49,7	0,13	0,13	59,25	60,68	16,54	16,49	189,6	190,1	d, f, g
12	5,54	5,67	0,58	0,53	27,7	26,1	48,8	48,1	0,15	0,13	67,4	64,9	17,2	17,2	190	187	c, g, h, i
Statistische parameters na eliminatie van outliers volgens Cochran en/of Grubbs.																	
N	11		10		12		12		11		12		12		12		
Gem.	4,9		0,49		24,2		48,3		0,14		61,0		15,8		186,8		
Consensuswaarde	4,44		0,47		21,1		47		0,11		64		15,8		201		
r	1,3		0,12		4,1		4,6		0,05		14,6		2,3		9,8		
VC(r) (max 6)	9,7		9,0		6,0		3,4		13,9		8,6		5,2		1,9		
R	4,1		0,65		11,2		8,0		0,18		17,9		4,4		29,6		
VC(R)	30,0		47,3		16,6		5,9		45,0		10,5		10,0		5,6		
VC(R _L) (max 11)	15,6		14,3		9,6		5,4		22,3		13,7		8,3		3,0		

a = Ontsluiting volgens o-NEN 6961.

b = Ontsluiting volgens NEN 6465.

c = Ontsluiting volgens NVN 5770.

d = Ontsluiting met HNO₃ en HCl.

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 ICP voor arseen.

x₁ = ontsluitingsmethode niet benoemd

x₂ = eigen methode voor kwik, niet nader gespecificeerd

Bijlage B Resultaten BOOM ringtest 2005 zware metalen en arseen in slibmonster 2 (Sewage sludge 254), in mg/kg droge stof

Laboratorium	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink		Methode
1	5,38	5,38	1,58	1,58	62,92	66,46	463,08	473,4	1,42	1,39	101,1	98,04	34,88	35,85	717,50	721,3	a, f, g
2	9,075	8,679	1,362	1,280	68,260	60,96	455,97	435	1,564	1,476	104,9	103,3	39,97	37,090	923,86	910,6	B, f, g, i
3	<5	<5	1,4	1,4	53	54	380	390	1,7	1,5	89	88	31	30	870	890	a, f, g
4	5,8	5,94	0,11	0,05	62,1	63,4	436,9	441,9	2,51	2,73	110,3	111,1	37,5	37,9	890	913	x ₁ , f, j, x ₂
5	8,36	6,86	1,80	1,72	69,6	70,5	446	446	2,00	1,73	119	117	42,2	42,9	915	922	c, f
6	6,31	6,21	1,70	1,65	66,26	66,2	455,70	447,7	1,75	1,90	114,4	117,80	36,94	36,90	817,38	887,5	c, f
7	7,7	8,0	0,90	1,58	65	77	480	432	0,12	mislukt	110	118,4	39	42,8	850	918	c, f, l
8	<3,0	<3,0	1,27	1,24	64,4	62,1	495	490,0	1,55	1,45	141,1	144,2	47,96	49	928	932	c, f, g
9	7,1	7,0	1,8	1,8	64	64	451	455	1,73	1,80	100	110	37	38	912	916	c, f, g
10	5,56	6,05	2,96	3,00	67,3	70,6	433	444	1,24	1,19	121	127	40,7	41,2	909	937	a, f, g
11	3		2,099	2,151	75,03	75,43	479,830	485	1,98		130,3	132,8	42,240	42,406	939,19	950,2	d, f, g
12	7,51	7,43	1,87	1,88	67,0	72,0	448	450	1,86	2,00	120	121	38,9	39,1	900	906	c, g, h, i
Statistische parameters na eliminatie van outliers volgens Cochran en/of Grubbs																	
N	10		12		12		12		12		12		12		12		
Gem.	6,7		1,6		66,1		451		1,7		115		39,2		891		
Consensuswaarde	6,50		1,78		61,0		424,0		1,82		117,0		38,5		940		
r	2,2		0,40		9,1		32,5		1,2		9,1		3,0		61,8		
VC(r) (max 6)	11,4		9,0		4,9		2,6		25,0		2,8		2,7		2,5		
R	4,8		1,9		16,6		77,8		1,9		41,3		12,5		171,8		
VC(R)	25,9		42,9		9,0		6,2		40,4		12,9		11,4		6,9		
VC(R _L) (max 11)	18,3		14,3		7,9		4,1		40,1		4,5		4,4		4,0		

a = Ontsluiting volgens o-NEN 6961.

b = Ontsluiting volgens NEN 6465.

c = Ontsluiting volgens NVN 5770.

d = Ontsluiting met HNO₃ en HCl.

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 ICP voor arseen.

x₁ = ontsluitingsmethode niet benoemd

x₂ = eigen methode voor kwik, niet nader gespecificeerd

Bijlage C Z-scores behaald in de BOOM ringtest 2005 in twee monsters slib, na verwijdering outliers.

Lab	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink	
	SLIB 1	SLIB 2	SLIB 1	SLIB 2	SLIB 1	SLIB 2	SLIB 1	SLIB 2	SLIB 1	SLIB 2	SLIB 1	SLIB 2	SLIB 1	SLIB 2	SLIB 1	SLIB 2
1	0,11	-0,92		-0,02	0,49	-0,25	1,42	0,65		-0,51	-0,29	-1,04	0,20	-0,88	-1,34	-2,84
2	2,24	1,51	-0,64	-0,40	-1,08	-0,26	-0,37	-0,19	1,65	-0,28	0,24	-0,73	-0,74	-0,16	-1,46	0,44
3			-0,15	-0,29	0,21	-2,16	-0,65	-2,41	-0,33	-0,13	-1,02	-1,81	-1,14	-1,99	-1,14	-0,18
4	-1,00	-0,58	-2,17	-2,26	-1,51	-0,58	-1,47	-0,41	0,65	1,89	-1,06	-0,27	-0,79	-0,35	0,67	0,18
5	-0,43	0,63	-0,15	0,25	0,47	0,67	-0,19	-0,17	-1,46	0,40	1,28	0,24	1,36	0,76	1,13	0,46
6	0,33	-0,31	0,27	0,13	1,04	0,01	-0,32	0,04	-0,57	0,32	0,38	0,11	-0,41	-0,53	0,39	-0,63
7	0,27	0,80		-0,53	-1,59	0,83	0,42	0,20	1,78	-3,05	-0,94	-0,03	-1,49	0,38	-1,14	-0,11
8	0,00		-0,02	-0,50	0,75	-0,50	1,41	1,54	-0,33	-0,32	1,29	1,94	1,42	2,11	0,70	0,65
9	-0,19	0,24	0,09	0,31	-0,93	-0,37	-0,65	0,09	-0,33	0,20	-0,31	-0,66	0,14	-0,39	1,28	0,39
10	-0,76	-0,62	1,91	2,08	0,47	0,48	-0,81	-0,44	-0,91	-0,89	-0,24	0,65	0,05	0,39	0,45	0,54
11	-2,24	-2,58	0,57	0,80	0,99	1,55	1,16	1,17	-0,16	0,63	-0,16	1,18	0,47	0,71	0,30	0,90
12	0,55	0,53	0,29	0,43	0,70	0,57	0,04	-0,06	0,00	0,53	0,82	0,41	0,91	-0,05	0,16	0,21

Bijlage D Vergelijking proficiëncy test voor BOOM-laboratoria in hetzelfde slibmonster (MARSEP 229) in 2004 en 2005
(gemiddelden uitgedrukt in mg/kg droge stof)

	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink	
	2004	2005	2004	2005	2004	2005	2004	2005	2004	2005	2004	2005	2004	2005	2004	2005
N	8	11	7	10	11	12	12	12	10	11	11	12	12	12	12	12
Gem.	5,030	4,896	0,472	0,489	23,45	24,16	47,68	48,32	0,1362	0,1400	58,92	60,96	15,95	15,78	188,8	186,8
Consensuswaarde	4,44	4,44	0,47	0,47	21,1	21,1	47,1	47,1	0,112	0,112	63,6	63,6	15,8	15,8	201	201
r	1,46	1,34	0,049	0,123	2,97	4,07	2,97	4,60	0,023	0,055	4,47	14,59	1,04	2,29	18,05	9,77
VC(r)	10,36	9,74	3,72	8,96	4,52	6,02	2,22	3,40	5,91	13,93	2,71	8,55	2,33	5,17	3,41	1,87
R	2,82	4,11	0,278	0,647	9,38	11,23	8,79	7,99	0,111	0,176	17,38	17,94	3,89	4,44	52,40	29,58
VC(R)	20,0	30,0	21,0	47,3	14,29	16,60	6,58	5,91	29,01	44,97	10,53	10,51	8,70	10,05	9,91	5,65
VC(R _i)	16,6	15,6	5,95	14,34	7,23	9,63	3,56	5,44	9,46	22,29	4,34	13,68	3,72	8,28	5,46	2,99