

Aan
Regionale Directies Rijkswaterstaat,
Werkgroep Zoute Bagger,
Projectleider Specie*Bio (Cor Schipper),
Afdelings hoofd ITL (Dik Bril)

Deelnemers ringonderzoek TBT

Contactpersoon
A.S. de Jong
Datum
30 december 2002
Nummer
RIKZ/IT 2002.671x
Onderwerp

Doorkiesnummer
050 - 5331307
Bijlage(n)
-
Product
Specie*Bio

Ringonderzoek TBT in sediment.

Alfred de Jong
December 2002

Vestiging Haren
Postbus 207, 9750 AE Haren
Bezoekadres Kerklaan 30

Telefoon 050-5331331
Telefax 050 - 5340772
E-mail a.s.djong@rikz.rws.minvenw.nl

Samenvatting.

Voor de beoordeling van zoute baggerspecie zal in 2003 de Uniforme Gehalten Toets (UGT) worden vervangen door de Chemie-Toxiciteit-Toets (CTT). Nieuwe onderdelen zijn het invoeren van normen voor tributyltin (TBT) en de bio-assay's. Op verzoek van de projectleider Specie*Bio is het RIKZ laboratorium voor de commerciële laboratoria een verbetertraject gestart ten aanzien van de analyse van TBT in havensediment. De deelnemers konden via het verkrijgen van een geaccrediteerde analysemethode en een workshop hun kennis van en ervaring met de TBT analyse vergroten. Om inzicht te krijgen in de prestaties van de laboratoria bij de analyse van TBT in havensediment is door het RIKZ een ringonderzoek georganiseerd. Aan het ringonderzoek deden vijf externe laboratoria mee.

Voor het vaststellen van de juistheid is een gecertificeerd referentiesediment gebruikt. De concentratie TBT in dit sediment is door 13 verschillende laboratoria vastgesteld. Als criterium voor een juist analyseresultaat wordt een afwijking van maximaal 25% toegestaan ten opzichte van de gecertificeerde waarde. Op basis van gecorrigeerde resultaten voldoen alle laboratoria direct aan dat criterium. Het corrigeren van resultaten op basis van de terugvinding van toegevoegde verbindingen is in Nederland echter niet gebruikelijk. Alle deelnemers blijken ook op basis van ongecorrigeerde resultaten aan het criterium te kunnen voldoen. Het IVM heeft daarbij gebruik gemaakt van een andere analysemethode. De laboratoria van Groen Agro Control en GfA hebben daarvoor in tegenstelling tot hun normale calibratiemethode gerekend met gederivatiserde ijkstandaarden.

Het corrigeren van resultaten gebeurt op veel verschillende manieren en maakt de interpretatie van resultaten lastig. Belangrijk is dat de gebruikte analysemethode voldoet aan minimale prestatiekenmerken. Door gebrek aan een eenduidige referentie analysemethode moet de opdrachtgever bij de analyse van tributyltin zelf eisen stellen aan het betreffende laboratorium. De volgende twee eisen worden aanbevolen;

1. Het laboratorium analyseert bij iedere serie monsters het gecertificeerde materiaal CRM 646. De terugvinding voor TBT moet liggen tussen de grenzen van 75 en 125% van de referentiewaarde.
2. Het laboratorium zorgt met behulp van een toegevoegde tri-alkyltin-verbinding voor borging van ieder afzonderlijk analyseresultaat. De terugvinding voor deze tri-alkyltinverbinding ligt tussen de grenzen van 75 en 125%.

Bij het ringonderzoek in 2002 is aangetoond dat de gestelde criteria realistisch en haalbaar zijn. Met deze criteria kunnen de opdrachtgever en de vergunningverlener voldoende vertrouwen hebben in de betrouwbaarheid van de analyseresultaten.

INHOUD

Samenvatting.	2
1. Begrippenlijst.	4
2. Inleiding.	5
2.1. Doel.	5
2.2. Probleemstelling.	5
2.3. Organisatie en tijdschema.	6
2.4. Deelnemers ringonderzoek.	6
3. Uitvoering.	7
3.1. Criterium voor juistheid.	7
3.2. Correctie voor terugvinding.	8
3.3. Overleg tussen RIZA en RIKZ.	9
4. Resultaten.	10
4.1. Resultaten standaarden.	10
4.2. Resultaten sediment.	11
4.3. Prestatiekenmerken.	14
5. Discussie.	15
6. Conclusies.	16
7. Aanbevelingen.	16
8. Literatuur.	17
 Bijlage 1. Prestatiekenmerken voor TBT analyse in sediment.	18
Bijlage 2. Verslag RIKZ/RIZA overleg over correctie TBT.	19

1. Begrippenlijst.

Baggertoets	Het totaal van eisen en normen voor het toetsen of baggerspecie op zee verspreid of in een depot opgeslagen moet worden.
Bio-assay's	Het testen van complexe stoffen zoals baggerspecie door organismen aan deze stoffen bloot te stellen. De geselecteerde organismen geven een specifieke respons zoals sterfte.
DBT	Dibutyltin als kat-ion, vaak als dibutyltin-dichloride verkocht.
Derivatiseren	Het chemisch modificeren van stoffen. Organotin verbindingen worden vaak geëthyleerd of gepentyleerd om analyse mogelijk te maken.
Herhaalbaarheid	De spreiding in een meervoudige analyse onder gelijke omstandigheden (korte termijn/1 dag).
Juistheid	De mate waarin resultaten afwijken van een vastgesteld en vastgelegd analyseresultaat.
Prestatiekenmerken	Het geheel aan prestaties van een analysemethode zoals detectiegrens, juistheid, reproduceerbaarheid en terugvinding.
Reproduceerbaarheid	De spreiding in een meervoudige analyse onder wisselende omstandigheden (lange termijn/ 1 jaar).
Sterlab	De omschrijving voor laboratoria die door de Raad voor Accreditatie zijn gecertificeerd.
TBT	Tributyltin als kat-ion. Vaak als tributyltin-chloride verkocht maar door het afsplitsen van chloride als TBT(+) aanwezig.
Z-score	Een maat voor de afwijking van een resultaat t.o.v. een gesteld criterium.

2. Inleiding.

Jaarlijks wordt in alle grote havens langs de Nederlandse kust gebaggerd. Voor de beoordeling of de baggerspecie op zee gestort mag worden wordt gebruik gemaakt van een zogenaamde baggertoets [1,2]. De Uniforme Gehalten Toets (UGT) die rond 1994 is opgesteld zal worden aangepast aan nieuwe inzichten m.b.t. verontreinigingen in het mariene milieu. Belangrijke nieuwe onderdelen zijn het invoeren van normen voor tributyltin (TBT) en de zogenaamde bio-assay's. Naar aanleiding van een internationale audit [5] op de nieuwe baggertoets is de invoering ervan uitgesteld. Een van de redenen voor dit uitstel was de constatering dat er onvoldoende vertrouwen was in de analyse van TBT [3,4]. Op verzoek van projectleider Specie*Bio is het laboratorium van RIKZ ingeschakeld om een programma te starten waarmee de analyse van TBT door commerciële laboratoria kan worden verbeterd.

In maart 2002 is de RIKZ methode beschikbaar gesteld aan een vijftal geselecteerde laboratoria. In juli 2002 is door Quasimeme een internationale workshop over de organotin analyse bij het IVM in Amsterdam georganiseerd. De geselecteerde laboratoria zijn door het RIKZ voor deelname aan deze workshop uitgenodigd. Als afsluiting van dit traject is in juli 2002 een ringonderzoek georganiseerd. De uitkomsten van het ringonderzoek zijn in oktober gezamenlijk besproken tijdens een discussiedag bij het RIKZ.

2.1. Doel.

Het doel van het TBT ringonderzoek is een beeld te krijgen van de betrouwbaarheid van de analyseresultaten zoals die door Nederlandse laboratoria wordt geleverd. Op basis van het ringonderzoek wordt een aanbeveling gedaan welke laboratoria in staat worden geacht betrouwbare organotin analyses uit te voeren.

2.2. Probleemstelling.

De volgende probleemstelling is geformuleerd. Welke Nederlandse laboratoria leveren aantoonbaar betrouwbare analyseresultaten bij de analyse van TBT in havensediment. Voor de beoordeling of betrouwbare resultaten worden geleverd moeten criteria worden vastgesteld en is het noodzakelijk inzicht te hebben in de prestatiekenmerken van de gebruikte analysemethoden. Een belangrijke nevenvraag is dan ook welke criteria belangrijk zijn bij het vaststellen van de betrouwbaarheid van de TBT analyse.

2.3. Organisatie en tijdschema.

De opdracht voor het deelproject ringonderzoek TBT komt van het project Specie*Bio. De projectleider C.Schipper is daarmee de interne opdrachtgever voor het laboratorium. De verdere organisatie is uitgevoerd door deelprojectleider A. de Jong van het RIKZ laboratorium in Haren. Het RIKZ laboratorium heeft veel ervaring met de analyse van TBT in sediment en doet samen met het IVM al jarenlang mee aan internationale TBT ringonderzoeken. De analysemethode van het RIKZ is als enige in Nederland door de Raad voor Accreditatie geaccrediteerd. Het tijdschema van het ringonderzoek is onderdeel van een verbetertraject voor de TBT analyse en staat vermeld in tabel 1.

Tabel 1; Tijdschema verbetertraject TBT analyse in 2002.

maart	Brief + analyse methode verstuurd
april, mei juni	Ruimte voor methodeontwikkeling
3-5 Juli	Workshop organotin
3-5 juli	Monsters ringtest uitgereikt aan deelnemende laboratoria
september	Inleveren resultaten
24 oktober	Besprekingsdag bij RIKZ Haren
november	Rapportage TBT ringtest t.b.v. de werkgroep Zoute Bagger

2.4. Deelnemers ringonderzoek.

Op grond van kennis van de markt en via een database met analyserende laboratoria is een selectie gemaakt van laboratoria die de analyse aanbieden. Deze laboratoria zijn telefonisch benaderd met de vraag of zij aan een dergelijk ringonderzoek mee zouden doen. De deelnemers aan het ringonderzoek staan vermeld in tabel 2.

Tabel 2; Deelnemers ringonderzoek TBT in sediment (RIKZ 2002).

1	Alcontrol	Steenhouwerstraat 15	3194 AG	Hoogvliet	Jan Wilgers
2	Omegam	Postbus 94685	1090 GR	Amsterdam	Arno van Zon
3	IVM	De Boelelaan 1087	1081 HV	Amsterdam	Jan-Willem Wegener
4	Groen Agro Control	De Vries Van Heystplantsoen 2	2628 RZ	Delft	Marcel Geerdink
5	GfA (*)	Otto-Hahn Strasse 22	D-48161	Munster	Via Analytico
6	RIKZ	Postbus 207	9750 AE	Haren	Alfred de Jong
*	Analytico	Postbus 5510	4801 DM	Breda	Piet Jansen

(*) Voor het ringonderzoek heeft Analytico de analyses laten verrichten door een zusterlaboratorium in Duitsland.

3. Uitvoering.

Bij een ringonderzoek is het van groot belang dat de monsters homogeen zijn. De spreiding in de analyseresultaten mag immers niet worden beïnvloed door spreiding in het gebruikte monstermateriaal. Tijdens eerdere onderzoeken is vastgesteld dat gevriesdroogde monsters die met een kogelmolen zijn gemalen zeer homogeen zijn. Deze procedure is standaard bij het RIKZ laboratorium.

Er zijn twee monsters geselecteerd. Monster 1 is een intern materiaal van het RIKZ met een relatief lage concentratie. Monsters 2 is het gecertificeerde materiaal CRM646 met een relatief hoge concentratie. Van beide monsters is de concentratie vooraf bekend.

Naast deze twee sedimenten zijn gederivatiseerde ijkstandaarden en een ongederivatiseerde standaardoplossing meegestuurd. De laboratoria is gevraagd deze standaarden zo mogelijk mee te analyseren zodat eventuele verschillen t.g.v. de standaarden in kaart worden gebracht. Door gebruik van andere oplosmiddelen of andere methoden zijn niet alle laboratoria hiertoe in staat. Het ringonderzoek bestaat uit de volgende monsters;

<i>Code</i>	<i>Omschrijving</i>
M1	RIKZ sediment lage concentratie
M2	CRM sediment hoge concentratie
S1 t/m S5	Geëthyleerde standaarden
Rd	Ongederivatiseerde standaardoplossing

3.1. Criterium voor juistheid.

Voor het vaststellen van de juistheid is een gecertificeerd referentiesediment gebruikt. De concentratie TBT in dit sediment is door 13 verschillende laboratoria vastgesteld [7]. Het gemiddelde resultaat van deze 13 laboratoria is uiteindelijk als juist gedefinieerd en wordt opgegeven met een spreiding van totaal 17%. De concentratie ligt ruim (factor 100) boven gangbare detectiegrenzen en de matrix komt overeen met havensediment.. Omdat er bij de certificering is gecorrigeerd voor recovery (zie 4) zijn de gecertificeerde waarden eerst teruggerekend. Voor TBT betekent dit dat de referentiewaarde 10% lager en voor DBT 5% lager wordt dan de officieel opgegeven waarden.

Binnen nationale en internationale ringonderzoeken wordt vaak gewerkt met zogenaamde z-scores. Een z-score komt overeen met ;

$$z\text{-score} = \text{afwijking laboratorium} / \text{target afwijking}$$

Bij internationale ringonderzoeken voor TBT wordt als target een relatieve standaardafwijking (rsd) van maximaal 12.5% gehanteerd. Als criterium voor een juiste analyse wordt daarbij een afwijking van maximaal $z = 2$ toegestaan (25%). Een andere benadering is het werken met $2 \times$ de standaardafwijking van een analyse. Voor een robuuste analyse is de lange termijn standaardafwijking circa 10% [8]. Bij een criterium van 2s. wordt dan 20% afwijking toegestaan. Omdat de derivatisering bijdraagt aan extra spreiding in het analyseresultaat wordt bij dit ringonderzoek het criterium van 25% gehanteerd.

3.2. Correctie voor terugvinding.

Het wel of niet toepassen van recovery correctie heeft een grote invloed op de beoordeling van resultaten van verschillende laboratoria en moet zondermeer bekend zijn. Er zijn verschillende mogelijkheden om te corrigeren. De volgende correcties worden wisselend toegepast;

- correctie op basis van een afzonderlijke analyse van een ongederiviseerde standaardoplossing (correctie voor verliezen en voor onvolledige derivatisering).
- correctie op basis van een afzonderlijke analyse van een gederiviseerde standaardoplossing (alleen correctie voor verliezen).
- correctie op basis van een additie van een verbinding aan ieder afzonderlijk monster (gederiviseerd of ongederiviseerd).
- correctie op basis van de terugvinding van verbindingen in referentiemateriaal.
- correctie door gebruik van ongederiviseerde standaarden.

Er is veel discussie over het wel of niet toestaan van correctie op basis van terugvinding. Het wel of niet corrigeren van resultaten is een keuze die ieder laboratorium zelf maakt. Het RIKZ corrigeert nooit voor terugvinding maar gebruikt deze voor de kwaliteitscontrole van de analyse. In de analysekarakteristieken wordt de terugvinding opgegeven zodat een opdrachtgever kan zien welke prestaties de methode levert. Belangrijke redenen om niet te corrigeren zijn;

- het feit dat een standaard anders reageert als een monster.
- het feit dat de opdrachtgever de mate van correctie vaak niet kent of onvoldoende begrijpt.
- het introduceren van een systematische afwijking bij het vergelijken van resultaten van verschillende laboratoria.
- het introduceren van een extra foutenbron (aanmaak/stabiliteit/toevoegen van de additie standaard).
- de kans op overschatting van het eindresultaat. (afhankelijk van de manier waarop er wordt gecorrigeerd).

Bij de NEN normvoorschriften voor organische verbindingen in (water)bodem staat expliciet vermeld:

NVN 5731 (PAK in bodem)

De juistheid van de methode is afhankelijk van de samenstelling van de onderzochte bodem en van de verblijftijd van de stof in de bodem. Deze methode houdt geen rekening met een eventueel onvolledig extractierendement veroorzaakt door structuur en samenstelling van het monster

NEN 5771 (PAK in waterbodem)

De juistheid van de procedure is afhankelijk van de samenstelling van de onderzochte waterbodem en van de verblijftijd van de stof in de waterbodem. Deze methode houdt geen rekening met een eventueel onvolledig extractierendement veroorzaakt door structuur en samenstelling van het waterbodemonster. Ook wordt geen rekening gehouden met eventuele verliezen door concentratie- en zuiveringsprocedure. Dit geldt met name voor de eerste 6 PAK uit tabel 1.

(Dit zijn: naftaleen, acenafteen, acenaftyleen, fluoreen, fenantreen en antracene)

NEN 5734 (OCB/PCB en chloorbenzenen in (water)bodem)

De juistheid van de methode is afhankelijk van de samenstelling van het monster. Deze methode houdt geen rekening met een eventueel onvolledig extractierendement veroorzaakt door structuur en samenstelling van het monster.

Voor organische verbindingen vindt dus geen correctie plaats voor een onvolledige recovery. Wel gelden er kwaliteitseisen t.a.v. de terugvinding van toegevoegde doelstoffen. Maar omdat die minder sterk zijn geabsorbeerd/gebonden als de reeds aanwezige doelstoffen, is de terugvinding meestal een te optimistische schatting van de recovery. Geen correctie voor terugvinding dus, maar wel monitoring van terugvinding om vast te stellen dat het extractieproces verloopt zoals het behoort te verlopen.

Voor metalen ligt het iets anders. Daar bepaalt de ontsluitingsmethode (koningswaterdestructie volgens NEN 6465 of NVN 5770) in feite welk deel van de metalen in oplossing gaat en dus gemeten wordt. De matrixgebonden metalen, d.w.z. de metaalatomen die onderdeel zijn van de minerale delen, gaan daarbij niet in oplossing. Die worden alleen bij totaalontsluiting (koningswater gevolgd door fluorwaterstof dat de silicaten oplost) meegenomen. Omdat die matrixgebonden metalen niet beschikbaar zijn/komen in vrije vorm, worden ze bij milieumetingen niet als relevant beschouwd.

De niet-NEN methoden van een aantal commerciële laboratoria zijn op dezelfde uitgangspunten gebaseerd. Geen correctie voor onvolkomen recovery, noch voor terugvinding. (persoonlijke mededeling dhr. Van zon (Omegam) en dhr. Wilgers (Alcontrol)). Bij de ILOW (integraal laboratorium overleg waterschappen) is opgemerkt dat correctie voor recovery niet wordt toegepast (persoonlijke mededeling dhr. Wilts (RIKZ)).

Bij de beoordeling van resultaten van meerdere laboratoria moeten deze in ieder geval op dezelfde manier tot stand zijn gekomen. Een beoordeling of vergelijking moet dus gebeuren met allemaal gecorrigeerde of allemaal ongecorrigeerde resultaten. Door verschillende laboratoria wordt echter bijna altijd op verschillende manieren gecorrigeerd. Dit maakt een vergelijking tussen gecorrigeerde resultaten lastig. Het RIKZ laboratorium produceert normaal gesproken altijd ongecorrigeerde resultaten. In de prestatiekenmerken wordt vervolgens aangegeven hoe de methode presteert op het gebied van terugvinding. De opdrachtgever krijgt daarnaast informatie over de terugvinding van een standaardoplossing en de terugvinding van toegevoegde verbindingen.

3.3. Overleg tussen RIZA en RIKZ.

Door de projectleider Specie*Bio is een gezamenlijk advies gevraagd aan het RIZA en het RIKZ over het omgaan met eventuele correcties. Het verslag van dit overleg is als bijlage 2 toegevoegd aan deze rapportage.

4. Resultaten.

Alle resultaten zijn uitgedrukt in $\mu\text{g Sn/kg d.s.}$. Omdat DBT in het algemeen net zo betrouwbaar geanalyseerd kan worden als TBT wordt eveneens naar de resultaten voor DBT gekeken. De resultaten voor DBT zijn een indicatie voor de robuustheid van de analysemethode. Kleine afwijkingen in de methode zullen het eerste effect vertonen bij de opbrengst voor DBT.

Monster M2 = CRM 646 en is extern gecertificeerd. Pas op! Bij deze certificering is door alle laboratoria gecorrigeerd voor recovery. Zie de rapportage van CRM 646 [7], speciaal de tabellen 5 en 6 en onder hoofdstuk 8. Het eindresultaat voor TBT is daardoor ca. 10% hoger dan zonder correctie. Voor DBT is door het toepassen van recovery correctie de opgegeven waarde ca. 5% hoger dan zonder correctie.

TBT concentratie in $\mu\text{g Sn/kg d.s.}$ = 196 +/- 33 (176 zonder correctie)
 DBT concentratie in $\mu\text{g Sn/kg d.s.}$ = 392 +/- 46 (372 zonder correctie)

Twee laboratoria die in eerste instantie resultaten hadden ingestuurd op basis van ongederivatiseerde ijkstandaarden (en dus impliciet gecorrigeerd voor de terugvinding van die standaard) hebben later alsnog berekeningen uitgevoerd met een geëthyleerde ijkstandaard. Ook het IVM laboratorium, dat in eerste instantie alleen gecorrigeerde resultaten heeft ingestuurd, heeft met gebruik van een andere analyse methode alsnog ongecorrigeerde resultaten ingestuurd.

4.1. Resultaten standaarden.

Er is een relatief hoog geconcentreerde ongederivatiseerde standaardoplossing meegestuurd. De laboratoria is gevraagd via een additie aan een blanco de concentratie van deze standaard te bepalen. Niet alle deelnemers hebben resultaten ingestuurd.

Tabel 3; Resultaten TBT en DBT in $\mu\text{g Sn / l.}$ (ongederivatiseerde standaardoplossing).

<i>laboratorium</i>	<i>tbt</i>	<i>dbt</i>
Omegam	3340	2877
IVM		
Alcontrol methode 1		
Alcontrol methode 2		
RIKZ	3000	2982
Groen Agro Control (1)	2869	
GfA Munster (Dld) (1)	3060	1680

1. Laboratorium corrigeert met een onbekende factor door gebruik van een niet-gederivatiseerde standaardoplossing die de gehele procedure ondergaat.

Bij de meegestuurde ongederivatiseerde standaardoplossing worden voor TBT goed vergelijkbare resultaten gevonden. Bij DBT valt op dat GfA een lage opbrengst vindt voor deze verbinding. Omdat de analyse verder grotendeels lijkt op de analyse van het RIKZ zouden calibratieproblemen hier een rol kunnen spelen.

Omegam is het enige laboratorium dat een uitgebreide vergelijking heeft gemaakt van de eigen gederivatiseerde standaarden tegen de meegeleverde gederivatiseerde standaarden. Beide standaarden komen goed met elkaar overeen waarbij de verschillen kleiner zijn dan 10%.

4.2. Resultaten sediment.

De resultaten worden eerst gepresenteerd zoals deze van de verschillende laboratoria zijn ontvangen. Als referentiewaarde is gekozen voor de CRM 646 concentratie zoals die standaard wordt opgegeven. Alcontrol heeft alsnog en op uitdrukkelijk verzoek gecorrigeerd. Omegam kiest er met nadruk voor om niet te corrigeren en is daarom uit deze tabel weggelaten. De resultaten van de verschillende laboratoria staan vermeld in tabel 4 (TBT) en tabel 5 (DBT).

Tabel 4; Resultaten TBT in CRM 646 in $\mu\text{g Sn/kg d.s.}$

<i>laboratorium</i>	<i>tbt</i>	<i>tbt ref</i>	<i>afw. %</i>	<i>z waarde</i>
Omegam ZIE OPMERKING ONDER				
IVM methode 1 (2)	194	196	-1	-0,1
Alcontrol methode 1 (3)	192	196	-2	-0,2
Alcontrol methode 2 (3)	183	196	-7	-0,5
RIKZ	203	196	4	0,3
Groen Agro Control (1)	216	196	10	0,8
GFA Munster (Dld) (1)	179	196	-9	-0,7

1. Laboratorium corrigeert met een onbekende factor door gebruik van een niet-gederiviseerde standaardoplossing die de gehele procedure ondergaat.
2. Laboratorium corrigeert standaard voor recovery.
3. Laboratorium heeft op verzoek gecorrigeerd m.b.v. de terugvinding van de toegevoegde tripropyltin.

OMEGAM stelt zich op het standpunt dat correctie van analyseresultaten, voor bijvoorbeeld een verminderde terugvinding, theoretisch onaanvaardbaar is, als niet het mechanisme van de verminderde terugvinding volkomen begrepen wordt. Immers, de correctiefactor is afhankelijk van variabelen die niet bekend zijn, zoals: het percentage organisch stof, het percentage lutum, het zwavelgehalte en vele andere. Om deze reden zijn er geen gecorrigeerde resultaten van OMEGAM in de bovenstaande tabel opgenomen.

Tabel 5; Resultaten DBT in CRM 646 in $\mu\text{g Sn/kg d.s.}$

<i>laboratorium</i>	<i>dbt</i>	<i>dbt ref</i>	<i>afw. %</i>	<i>z waarde</i>
Omegam ZIE OPMERKING BOVEN				
IVM methode 1 (2)	388	392	-1	-0,1
Alcontrol methode 1 (3)	344	392	-12	-1,0
Alcontrol methode 2 (3)	396	392	1	0,1
RIKZ	409	392	4	0,3
Groen Agro Control (1)	297	392	-24	-1,9
GFA Munster (Dld) (1)	384	392	-2	-0,2

1. Laboratorium corrigeert met een onbekende factor door gebruik van een niet-gederiviseerde standaardoplossing die de gehele procedure ondergaat.
2. Laboratorium corrigeert standaard voor recovery.
3. Laboratorium heeft op verzoek gecorrigeerd m.b.v. de terugvinding van de toegevoegde tripropyltin.

Op basis van gecorrigeerde resultaten voldoen alle laboratoria aan het gestelde criterium van maximaal 25% afwijking t.o.v. de gecertificeerde waarde. Voor TBT blijven alle laboratoria binnen de grens van $Z = 1$. In de verdere rapportage wordt een beoordeling gegeven op basis van ongecorrigeerde resultaten.

De ongecorrigeerde resultaten van de verschillende laboratoria staan vermeld in tabel 6 (TBT) en tabel 7 (DBT). Als referentiewaarde is hierbij gebruik gemaakt van de aangepaste CRM 646 concentraties (zie hoofdstuk 4).

Tabel 6; Resultaten TBT in CRM 646 in $\mu\text{g Sn/kg d.s.}$

<i>laboratorium</i>	<i>tbt</i>	<i>tbt ref</i>	<i>afw. %</i>	<i>z waarde</i>
Omegam	165	176	-6	-0.5
IVM methode 1	122	176	-31	-2.4
IVM methode 2	165	176	-6	-0.5
Alcontrol methode 1	170	176	-3	-0.3
Alcontrol methode 2	162	176	-8	-0.6
RIKZ	203	176	15	1.2
Groen Agro Control	212	176	20	1.6
GFA Munster (Dld)	189	176	7	0.6

Tabel 7; Resultaten DBT in CRM 646 in $\mu\text{g Sn/kg d.s.}$

<i>laboratorium</i>	<i>dbt</i>	<i>dbt ref</i>	<i>afw. %</i>	<i>z waarde</i>
Omegam	299	372	-20	-1.6
IVM methode 1	272	372	-27	-2.2
IVM methode 2	313	372	-16	-1.3
Alcontrol methode 1	305	372	-18	-1.4
Alcontrol methode 2	352	372	-6	-0.4
RIKZ	409	372	10	0.8
Groen Agro Control	288	372	-23	-1.8
GFA Munster (Dld)	348	372	-6	-0.5

Omegam en Alcontrol produceren vergelijkbare resultaten en voldoen beiden aan het gestelde criterium van maximaal 25% afwijking. Beide laboratoria gebruiken gederiviseerde ijkstandaarden en passen geen correctie toe. De afwijking voor DBT is relatief hoog maar blijft binnen het gestelde criterium. Beide laboratoria gebruiken recovery interne standaarden voor controle van de analyse.

Het IVM heeft twee verschillende methoden gebruikt. Met methode 1 worden zonder correctie te lage resultaten geproduceerd die niet aan het criterium voldoen. Met correctie zijn de resultaten goed maar de mate van correctie is dan groot (Zie tabel 4 en 3.2.). Het IVM produceert met een andere methode resultaten die voldoen aan de criteria en die vergelijkbaar zijn met de resultaten van Omegam en Alcontrol.

Groen Agro Control en GfA leveren beiden resultaten die gecorrigeerd en ongecorrigeerd bijna gelijk zijn en aan de criteria voldoen. Samen met het RIKZ worden relatief hoge concentraties TBT gevonden.

Het RIKZ produceert relatief hoge resultaten die aan het criterium voldoen. Het RIKZ gebruikt gederiviseerde ijkstandaarden en past geen correctie toe. Ieder monster wordt gecontroleerd door middel van toevoeging van tripropyltin. De afwijking voor DBT is gelijkwaardig aan de afwijking voor TBT.

In tabel 8 staan de resultaten vermeld van het materiaal met een relatief lage concentratie. Het gemiddelde is berekend over de ongecorrigeerde resultaten.

Tabel 8, Resultaten TBT in RIKZ monster in $\mu\text{g Sn/kg d.s.}$

<i>laboratorium</i>	<i>tbt</i>	<i>dbt</i>	
IVM methode 1 (2)	29.5	13,0	gecorrigeerd
Groen Agro Control (1)	27.8	10.2	gecorrigeerd
GFA Munster (Dld) (1)	29.0	13.2	gecorrigeerd
IVM methode 1	18.6	9.1	ongecorrigeerd
Groen Agro Control	27.2	9.7	ongecorrigeerd
GFA Munster (Dld)	29.5	13.7	ongecorrigeerd
Omegam	24.4	10.5	ongecorrigeerd
Alcontrol methode 1	20.8	8.2	ongecorrigeerd
Alcontrol methode 2	22.9	6.1	ongecorrigeerd
RIKZ	30.8	15.7	ongecorrigeerd
Gemiddeld (ongecorrigeerd)	24.9	10.4	
Standaardafwijking	4.5	3.3	
Relatieve standaardafwijking (%)	18.2	31.6	

1. Laboratorium corrigeert met een onbekende factor door gebruik van een niet-gederiviseerde standaardoplossing die de gehele procedure ondergaat.

2. Laboratorium corrigeert standaard voor recovery.

De "juiste" concentratie is voor dit monster niet bekend en het aantal resultaten is te klein om daarmee een juist resultaat vast te stellen. Om die reden zijn in deze tabel geen Z-scores vermeld. Op basis van het gemiddelde en een criterium van maximaal 25% toegestane afwijking (= 6.2 absoluut) voldoet ieder laboratorium voor TBT aan het criterium. Als wordt uitgegaan van een normale verdeling en een 95% betrouwbaarheidsinterval (2x std.afw.) zijn de grenzen respectievelijk 15.9 en 33.9.

Voor DBT lopen de resultaten erg uiteen. Het RIKZ scoort hier hoog met een afwijking van ca. 50% ten opzichte van het gemiddelde. De spreiding in de DBT resultaten ligt al ruim boven het eerder gestelde criterium van 25%. De relatief lage concentratie kan van invloed zijn geweest. De grotere spreiding in de DBT resultaten komt overeen met resultaten in internationale ringonderzoeken voor organotin verbindingen.

4.3. Prestatiekenmerken.

De prestatiekenmerken van de verschillende methoden zijn in bijlage 1 vermeld. De prestatiekenmerken geven aan hoe de methode presteert op het gebied van juistheid, reproduceerbaarheid en detectiegrens. Bij de juistheid gaat het om een toetsing m.b.v. referentiemateriaal en ringonderzoeken. In het voortgaande is dit aan bod gekomen.

Naast juistheid zijn ook de herhaalbaarheid en met name de reproduceerbaarheid van een analyse van belang. De herhaalbaarheid is de korte termijn spreiding van een analyse. De reproduceerbaarheid of lange termijn spreiding is belangrijker aangezien dit iets zegt over de robuustheid van de analyse. Kleine variaties in apparatuur, chemicaliën en personeel zorgen ervoor dat de spreiding van een analyse toeneemt. De lange termijn spreiding is daardoor meestal groter dan de korte termijn spreiding. In het algemeen neemt de spreiding verder toe als de concentraties afnemen. In tabel 9 zijn daarom de resultaten van zowel de hoge als de lage concentraties vermeld. Vanuit de triplo analyses kan er iets worden gezegd over de korte termijn spreiding. Vanwege de momentopname en het kleine aantal analyses kunnen uit deze gegevens geen harde conclusies worden getrokken

Tabel 9, Resultaten korte termijn spreiding in triplo analyses.

	TBT hoog rsd(%)	DBT hoog rsd(%)	TBT laag rsd(%)	DBT laag rsd(%)
Omegam n=3	2,5	1,5	1,8	0,5
IVM n=3 methode 1	6,5	1,4	16,4	16,4
IVM n=3 methode 2	6,9	6,9	6,9	7,1
Alcontrol (1) n=2				
Alcontrol (2) n=2				
RIKZ n=3	1,7	4,1	3,6	7,0
Groen Agro Control n=1				
GFA Munster (Dld) n=3	1,1	2,2	15,7	24,4

5. Discussie.

Bij de beoordeling van analyseresultaten bepaald de opdrachtgever uiteindelijk zelf welke resultaten hij/zij accepteert. Om de analyseresultaten goed te kunnen beoordelen moet men kennis hebben over de prestatiekenmerken van een analysemethode en de manier waarop die zijn vastgesteld. In de praktijk heeft de opdrachtgever echter vaak geen kennis van de prestatiekenmerken of weet men onvoldoende over de manier waarop die zijn vastgesteld. Volgens ISO/IEC 17025:2000 dient het laboratorium alle informatie te leveren die nodig is voor de interpretatie van de resultaten. De opdrachtgever heeft echter ook een eigen verantwoordelijkheid gezien de regel die is opgenomen over informatie die door de klant wordt vereist en die nodig is voor de interpretatie van de resultaten.

ISO/IEC 17025:2000: " De resultaten van elke beproeving, of serie beproevingen die door het laboratorium worden uitgevoerd moeten nauwkeurig, duidelijk, ondubbelzinnig en objectief worden gerapporteerd, en overeenkomstig eventuele specifieke instructies in de beproevingsmethoden.

De resultaten moeten worden gerapporteerd in de vorm van een beproevingsrapport (zie opmerking 1) waarin alle informatie moet zijn opgenomen die door de klant wordt vereist en die nodig is voor de interpretatie van de beproevingsresultaten, evenals alle informatie die volgens de toegepaste methode wordt vereist. Eventuele informatie die is aangegeven in 6.10.2 t.m. 6.10.4 en die niet aan de klant wordt gerapporteerd, moet direct opvraagbaar zijn bij het laboratorium dat de beproevingen heeft uitgevoerd." .

Internationaal wordt bij de evaluatie van ringonderzoeken als maximum een relatieve standaardafwijking van 12.5 % gehanteerd t.o.v. een vastgesteld gemiddeld analyseresultaat (= target rsd). Resultaten worden acceptabel bevonden als deze zich binnen $2 \times \text{target rsd}$ (=25%) bevinden. Het bepalen van het gemiddelde is hier het kritische punt. Het gemiddelde wordt in dat geval immers als "juist" gedefinieerd. Als (bijna) iedereen corrigeert kunnen de resultaten van individuele deelnemers die niet corrigeren te snel als onjuist worden aangemerkt.

In Nederland bestaat een voorkeur om resultaten niet te corrigeren. In een aantal andere landen echter wordt correctie algemeen toegepast. Door niet te corrigeren kan er sprake zijn van onderschatting van de concentraties. Aan de andere kant kan het toepassen van correctie in sommige gevallen tot een overschatting leiden. Omdat men in het algemeen absolute zekerheid wil of een bepaalde concentratie de norm overschrijdt heeft mogelijke onderschatting de voorkeur boven mogelijke overschatting. In beide gevallen echter moeten er grenzen zijn gesteld aan de terugvinding van toegevoegde standaarden.

Bij het achterwege laten van correctie moet wel informatie worden verzameld over de terugvinding van standaarden en/of referentiemateriaal. Door aan de terugvinding een criterium te hangen wordt er een grens gesteld aan de mogelijke afwijkingen. Voor de TBT analyse wordt voorgesteld de grenzen bij de terugvinding tussen 75% en 125% vast te leggen. Buiten deze grenzen wordt de kwaliteit van de analyse als onvoldoende beoordeeld en moet de analyse worden herhaald of verbeterd.

Het ringonderzoek is een momentopname. Voor meer zekerheid over de prestaties van een analysemethode moet ook gekeken worden naar de resultaten van validatieonderzoek en naar historische gegevens over de kwaliteitsborging.

Deze rapportage heeft zich toegespitst op de analyse van TBT in het laboratorium. De mogelijke afwijkingen van ca. 20% ten gevolge van de analyse vallen in het niet bij de mogelijke afwijkingen ten gevolge van de bemonstering en de monstervoorbewerking. Voor meer informatie wordt verwezen naar werkdocument RIKZ/IT 2002. 670x.

6. Conclusies.

- 1) Een betrouwbare analyse van TBT is bij meerdere laboratoria in Nederland mogelijk.
- 2) Resultaten worden soms gecorrigeerd met behulp van de terugvinding van een additie. Het toepassen van dergelijke correcties is onderwerp van discussie en kan de vergelijkbaarheid van resultaten van verschillende laboratoria verstoren.
- 3) Er zijn methoden beschikbaar die zonder correctie juiste resultaten leveren. Alle deelnemende laboratoria zijn in staat om zonder correctie juiste resultaten voor TBT te produceren.
- 4) Indien gecorrigeerde resultaten worden gerapporteerd, dient dit expliciet te worden vermeld. De correctiefactor dient bekend en begrensd te zijn.
- 5) De regelmatige analyse van referentiematerialen is noodzakelijk om een beeld te krijgen van de lange termijn spreiding van een analyse. Op dit moment is er alleen bij het IVM en het RIKZ een dergelijke historie voor organotin analyses.

7. Aanbevelingen.

- 1) Gebruik alleen gederivatiseerde ijkstandaarden. Gebruik een ongederivatiseerde standaard die de hele procedure doorloopt alleen ter controle. De terugvinding van dergelijke standaarden kan men vermelden bij de prestatiekenmerken.
 - 2) Deelname aan de Quasimeme ringonderzoeken wordt aanbevolen.
 - 3) De opdrachtgevers binnen Rijkswaterstaat worden aanbevolen de betrouwbaarheid van de resultaten periodiek te controleren. Dit kan bijvoorbeeld door het meesturen van 'blinde monsters' en door het uitvoeren van audits. Het RIKZ kan hierbij behulpzaam zijn.
 - 4) De opdrachtgevers binnen Rijkswaterstaat worden aanbevolen te kiezen voor een laboratorium met een methode waarbij correctie voor recovery niet noodzakelijk is. Ter controle moeten er altijd recovery experimenten worden uitgevoerd die vervolgens moeten voldoen aan een gesteld criterium.
 - 5) Het ringonderzoek heeft zich gericht op de analyse van droge homogene monsters. In de praktijk worden echter veelal natte monsters geanalyseerd. Een ringonderzoek met natte monsters wordt daarom aanbevolen.
 - 6) Zorg er voor dat de monsters minimaal mechanisch worden gehomogeniseerd. TBT blijkt in havensediment vaak heterogeen verdeeld waardoor de spreiding ten gevolge van de (sub)bemonstering veel groter is dan de analysespreiding.
-

8. Literatuur.

- 1) Evaluatienota water : regeringsbeslissing : aanvullende beleidsmaatregelen en financiering 1994-1998 / Ministerie van Verkeer en Waterstaat, Rijkswaterstaat, Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RWS, RIZA), Rijksinstituut voor Kust en Zee (RWS, RIKZ). - Den Haag : SDU, 1994. - 164 p. : ISBN 9039906211.
- 2) Evaluatienota water : nota van antwoord op inspraak en adviezen / Ministerie van Verkeer en Waterstaat, Hoofddirectie van de Waterstaat (RWS, HW), Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA), Rijksinstituut voor Kust en Zee (RIKZ) met medewerking van de ministeries van VROM en LNV. - Den Haag : RWS, 1994. - 69 p.
- 3) A.S de Jong e.a., Audit Alcontrol verrichting TBT in baggerspecie, werkdocument RIKZ/IT 2001.657x, RIKZ, Haren, Oktober 2001.
- 4) J.W.M. Wegener, Quality of organotin determination in sediment, IVM rapport O-01/19, IVM, Amsterdam, October 2001.
- 5) E.R. Long e.a., Final report Audit panel, december 2001, Den Haag, Netherlands.
- 6) J. Stronkhorst e.a., Baggerspecie in zee; hoe regelen we dat verantwoord?, rapport RIKZ/2001.030, RIKZ, Den Haag.
- 7) BCR rapport over de certificering van CRM 646, rapportnummer EUR 19773 EN, ISBN 92-894-0601-1, Luxemburg, 2001.
- 8) Ton v/d Zande, Reproduceerbaarheid en controlekaarten n.a.v. analyse intern referentiemateriaal (IRM), RIKZ/IT 99.625x, Haren, 1999.

Bijlage 1. Prestatiekenmerken voor TBT analyse in sediment.

	<i>Juistheid als % afwijking t.o.v. gecertificeerde waarde TBT in crm 646 (ongecorrigeerde resultaten, zie tabel 6)</i>
Alcontrol	- 6 %
Omegam	- 6 %
IVM	- 6 %
Groen Agro Control	+ 20 %
GfA (*)	+ 7
RIKZ	+ 15 %

	<i>Terugvinding</i>
Alcontrol	79 % als terugvinding van TBT in een standaardoplossing (n=20 periode april 2002 -> september 2002)
Omegam	107 % als terugvinding van TBT in een standaardoplossing
IVM	63 % op basis van terugvinding van een additie aan een monster
Groen Agro Control	Geen gegevens beschikbaar
GfA (*)	102 % TBT recovery in sediment samples with known standard addition (n=10 in 2001-2002)
RIKZ	107 % als terugvinding van TBT in een standaardoplossing (n=18 in 2002)

	<i>Reproduceerbaarheid (lange termijn spreiding) in %</i>
Alcontrol	10% (CRM 646 in periode mei 2002 – november 2002, n=19)
Omegam	8% (CRM 646 in periode van 10 dagen)
IVM	17% (n=21 in de periode 2000-2002)
Groen Agro Control	16%
GfA (*)	Geen gegevens ontvangen
RIKZ	12 % (CRM 646 in de periode 2000-2002, n=28)

	<i>Detectiegrens in µg Sn/kg d.s.</i>
Alcontrol	0.4
Omegam	0.4
IVM	1
Groen Agro Control	1
GfA (*)	0.4
RIKZ	0.4

* GfA is een Duits laboratorium dat de organotin analyses voor Analytico uitvoert.

Bijlage 2. Verslag RIKZ/RIZA overleg over correctie TBT.

Aan
Cor Schipper
Sander de Jong

Deelnemers overleg
Paul Frintrop
Ton v/d Zande
Foppe Smedes
Alfred de Jong

Contactpersoon
A.S. de Jong
Datum
13 december 2002
Nummer
RIKZ/IT 2002.672x
Onderwerp

Doorkiesnummer
050 - 5331307
Bijlage(n)
geen
Product
Specie*Bio

Advisering rondom TBT-analyse m.b.t. vergunningverlening.

Samenvatting.

Tributyltin (TBT) wordt met verschillende methoden geanalyseerd waarbij de resultaten al dan niet worden gecorrigeerd met de terugvinding van een toegevoegde verbinding. De manier van corrigeren varieert en de mate van de correctie is soms groot. Daarom moet worden nagedacht over het stellen van aanvullende eisen aan de TBT analyse. Tijdens een overleg tussen het RIZA en het RIKZ is een gezamenlijk advies geformuleerd.

Door gebrek aan een eenduidige referentie analysemethode moet de opdrachtgever bij de analyse van tributyltin (TBT) minimaal twee eisen stellen aan het betreffende laboratorium.

- 1) Het laboratorium analyseert bij iedere serie monsters het gecertificeerde materiaal CRM 646. De terugvinding voor TBT moet liggen tussen de grenzen van 75 en 125% van de referentiewaarde.
- 2) Het laboratorium zorgt met behulp van een toegevoegde tri-alkyltin-verbinding voor borging van ieder afzonderlijk analyseresultaat. De terugvinding voor deze tri-alkyltinverbinding ligt tussen de grenzen van 75 en 125%.

Bij een ringonderzoek in 2002 is aangetoond dat de gestelde criteria realistisch en haalbaar zijn. Het blijft voor de laboratoria een eigen verantwoordelijkheid om wel of niet te corrigeren voor 1 of meer onderdelen van de analysemethode. Met de gestelde criteria kunnen de opdrachtgever en de vergunningverlener voldoende vertrouwen hebben in de betrouwbaarheid van de analyseresultaten.

Inleiding.

De analyse van tributyltin (TBT) in havensediment wordt gehinderd door problemen die bij de analyse van andere bekende parameters als PCB, PAK of zware metalen niet van toepassing zijn. De belangrijkste problemen bij de TBT analyse zijn;

- de noodzaak tot derivatisering (monsters en standaarden)
- het ontbreken van een eenduidige referentiemethode (geen NEN)

Bij een ringonderzoek [1] dat door het RIKZ in 2002 werd gehouden bleek dat de resultaten in een aantal gevallen worden gecorrigeerd met behulp van de terugvinding van toegevoegde standaarden. Omdat er op veel verschillende manieren wordt gecorrigeerd en de mate van correctie soms erg groot was moet worden nagedacht over het stellen van aanvullende eisen aan de TBT analyse. Over dit onderwerp is daarom overleg gevoerd tussen het RIZA als wettelijk adviseur voor de betreffende vergunningen en het RIKZ als deskundige op het gebied van organotin analyses.

Discussie.

Tijdens de discussie werd al snel een onderscheid gemaakt tussen de verschillende correcties die mogelijk zijn. In grote lijnen zijn er twee mogelijkheden;

- correctie voor onvolledige extractie
- correctie voor onvolledige derivatisering

Over de correctie voor onvolledige extractie werd snel overeenstemming bereikt. Dit is ongewenst omdat een goede manier om voor dit soort verliezen te corrigeren niet mogelijk is. Bovendien botst een dergelijke correctie met de bepalingen in de NEN voorschriften voor bijvoorbeeld PCB en PAK waarin expliciet geen rekening gehouden wordt met eventueel onvolledige extractierendementen.

Over de correctie voor een onvolledige derivatisering werd langer gediscussieerd. Het RIZA vindt dat hiervoor gecorrigeerd zou mogen en wellicht ook moeten worden. Het RIKZ gaat hier in mee maar merkt op dat het in de praktijk lastig is om onderscheid te maken tussen extractie en derivatisering. De analysemethoden verschillen dusdanig dat er vaak sprake is van een gecombineerde correctie. In de discussie wordt opgemerkt dat het gebruik van ongederivatiseerde ijkstandaarden die de hele analysemethode doorlopen ongewenst is. Deze standaarden kunnen beter dienen als controle van de derivatisering. Het gemis aan een eenduidige referentiemethode is duidelijk voelbaar.

Gezamenlijk komen RIZA en RIKZ tot het volgende advies;

Door gebrek aan een eenduidige referentie analysemethode moet de opdrachtgever bij de analyse van tributyltin (TBT) minimaal twee eisen stellen aan het betreffende laboratorium.

- 1) Het laboratorium analyseert bij iedere serie monsters het gecertificeerde materiaal CRM 646. De terugvinding voor TBT moet liggen tussen de grenzen van 75 en 125% van de referentiewaarde.
- 2) Het laboratorium zorgt met behulp van een toegevoegde tri-alkyltin-verbinding voor borging van ieder afzonderlijk analyseresultaat. De terugvinding voor deze tri-alkyltinverbinding ligt tussen de grenzen van 75 en 125%.

Aanbevelingen.

Nu de analyse onder controle is gebracht en er eisen aan de prestatiekenmerken in de vergunningen worden opgenomen is het wenselijk andere onderdelen in het analyseproces te onderzoeken. Tijdens eerder onderzoek bij het RIKZ is vastgesteld dat de homogenisatie en de bemonstering grote invloed hebben op het uiteindelijke analyseresultaat. Afwijkingen in de ordegrootte van een factor 4 zijn goed mogelijk. Deze waarneming wordt bevestigd door de soms sterk wisselende analyseresultaten in de baggervakken.

Bij de analyse worden in het algemeen afwijkingen gesignaleerd van 10-tallen procenten. Bij het homogeniseren en de monsternamen kan het echter gaan om een afwijking van honderden procenten. De volgende aanbevelingen worden gedaan;

- Er is onderzoek nodig naar de invloed van de bemonstering op het analyse resultaat.
- Er is onderzoek nodig naar de invloed van het homogeniseren van monsters op het analyse resultaat.
- Er moeten ringonderzoeken worden georganiseerd met monsters die overeenkomen met praktijkmonsters (natte monsters en specifieke havenmatrix met concentraties rond de norm). Dit zou een gezamenlijke actie kunnen zijn van het RIZA en het RIKZ.

Literatuur.

- 1) A.S. de Jong, Ringonderzoek TBT in sediment, werkdocument RIKZ/IT 2002.671x, RIKZ, Haren, december 2002.